

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931.

N° 3.

Contribution à l'étude chimique et physiologique
de l'Amélanchier

Amelanchier vulgaris Moench.

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Février 1931.

PAR

JACQUES RABATÉ,

PHARMACIEN

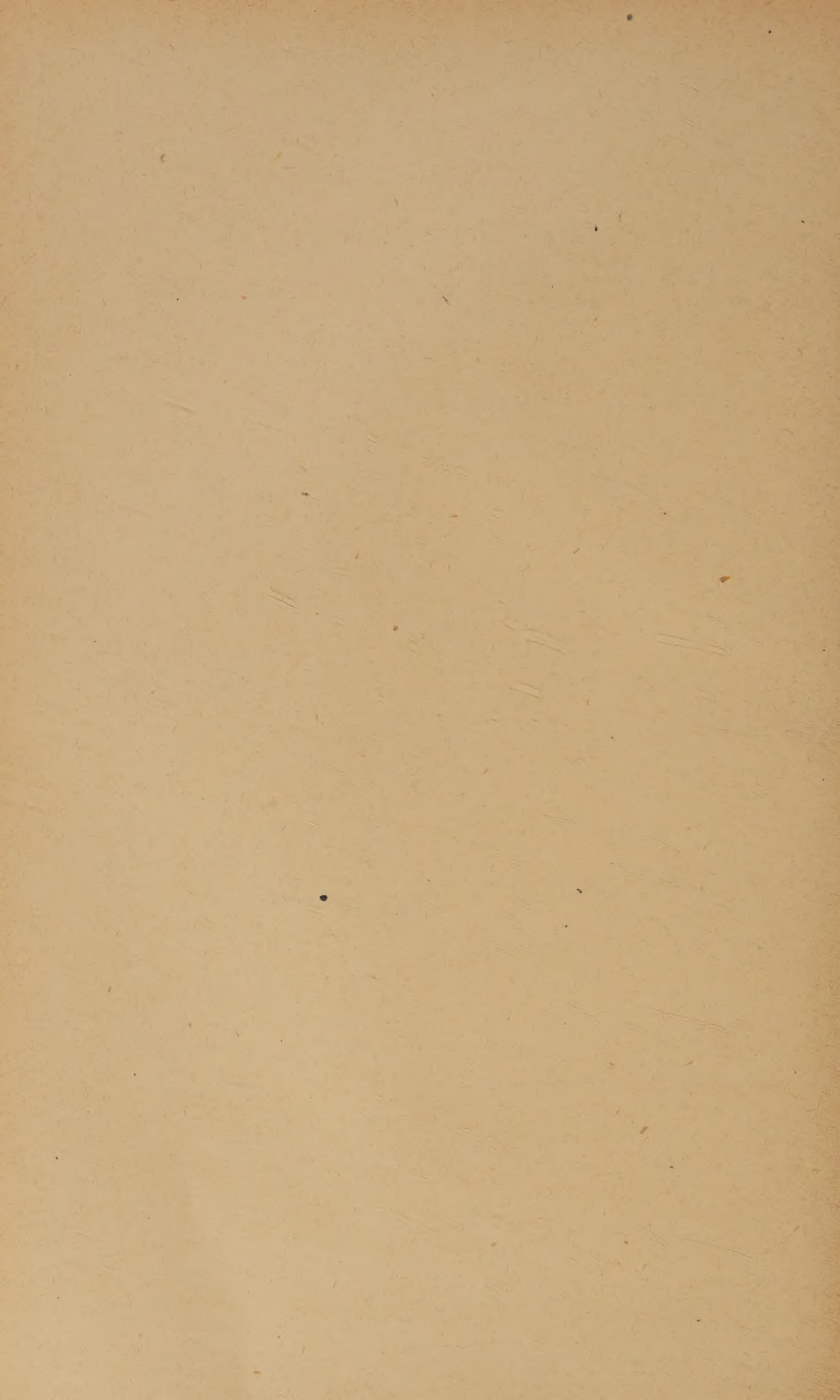
INTERNE LAURÉAT DES HOPITAUX DE PARIS,
ASSISTANT AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE VÉGÉTALE
DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE.

JURY { MM. BOUGAULT, Président.
HÉRISSEY, Professeur.
BRIDEL, Professeur.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1931



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931.

N° 3.

Contribution à l'étude chimique et physiologique
de l'Amélanchier

Amelanchier vulgaris Moench.

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Février 1931.

PAR

JACQUES RABATÉ,

PHARMACIEN

INTERNE LAURÉAT DES HOPITAUX DE PARIS,
ASSISTANT AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE VÉGÉTALE
DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE.

JURY { MM. BOUGAULT, Président.
HÉRISSEY, Professeur.
BRIDEL, Professeur.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1931

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. *, ☉ I.
 PERROT, Assesseur, O. *, ☉ I.
 G. DURSENT, Secrétaire, *, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, ☉ I.	Cryptogamie et Micro- biologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, ☉ I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, ☉ I.	Pharmacie chimique.
GUERBET, *, ☉ I.	Toxicologie.
BOUGAULT, *, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, *, ☉ I.	Pharmacie galénique
GUÉRIN, *, ☉ I.	Botanique générale.
TASSILLY, *, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, *, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, *, ☉ I, GRIMBERT, *, ☉ I. et
 DELÉPINÉ, O. *, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, ☉ I.	Cryptogamie.
LAUNOY, O. *, ☉ I.	Pharmacodynamie.
FABRE, *, ☉ I.	Minéralogie.

AGREGÉS EN EXERCICE

MM. LUTZ, *, ☉ I	MM. PICON ☉ I	MM. BACH, ☉ I.
LAUNOY, O. *, ☉ I.	FABRE ☉ I.	BEDEL, ☉ A.
DELABY *, ☉ I.	MASCRÉ. ☉ I.	RÉGNIER, ☉ A.
	FLEURY, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ A., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FABRE, ☉ I, et RÉGNIER, ☉ A., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie
LEROUX ☉ I.	Physique.
DEVAL, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, *, ☉ I, PICON, ☉ I. et FLEURY, ☉ I. agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M BEAULIEUX, ☉ I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUGAULT,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

— PHARMACIEN-CHEF DE L'HOPITAL DE LA CHARITÉ,

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de respect et de reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BRIDEL,
PROFESSEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE,
PHARMACIEN CHEF DE L'HOPITAL LARIBOSIÈRE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de respect et de reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE ET DE MON FRÈRE

INTRODUCTION.

L'Amélanchier (*Amelanchier vulgaris* Moench.) est un arbuste de la famille des Rosacées. Rare dans les environs de Paris, il est commun dans le Plateau Central et dans les Alpes.

Les rameaux sont dressés. Les tiges âgées atteignent la grosseur du bras ; l'écorce en est lisse, grise, très amère. Les feuilles sont ovales, denticulées et glauques. Elles prennent, à l'automne, une belle coloration rouge. Les fleurs sont blanches. Les baies sont globuleuses, de 5 à 6 mm. de diamètre, à complète maturité.

La composition chimique de cet arbuste est, pour ainsi dire, inconnue. En 1852, W. WICKE [19] signale la présence de l'acide cyanhydrique dans l'eau distillée des bourgeons. En les écrasant, il perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique, et le produit de la distillation de ces organes écrasés donne la réaction du bleu de Prusse. L'écorce, par contre, ne dégage, après avoir été broyée, aucune odeur d'acide cyanhydrique. L'eau distillée, cependant, lui a donné un faible précipité de bleu de Prusse.

En 1906, W. GRESHOFF [11] range l'*Amelanchier vulgaris* Moench. dans les plantes à acide cyanhydrique, sans dire quels sont les organes qui fournissent ce prin-

cipe. La même année, L. GUIGNARD [12] trouve, en avril, dans les très jeunes feuilles, en moyenne, 0 g.,015 p. 100 d'acide cyanhydrique. En août, les feuilles n'en fournissent qu'une très minime quantité. En janvier les petits rameaux d'un an fournissent près de 0 g.,050 p. 100 d'acide cyanhydrique et l'écorce seule, prise sur des rameaux de 2 à 4 ans, 0 g.,115 p. 100.

Ces résultats, ainsi que le constate L. GUIGNARD, sont donc bien différents de ceux que WICKE avait obtenus.

Il m'a paru intéressant de vérifier les résultats contradictoires de ces auteurs. Pour cela, j'ai utilisé la méthode biochimique de BOURQUELOT, à l'invertine et à l'émulsine. Au cours d'un premier travail, fait en collaboration avec MM. M. BRIDEL et C. CHARAUX [3], j'ai reconnu qu'il existe bien un glucoside hydrolysable par l'émulsine dans l'écorce d'Amélanchier. Il a été obtenu à l'état cristallisé et nommé provisoirement *améliaroside*. Ce glucoside n'est pas cyanogénétique.

J'ai appliqué la méthode biochimique aux autres organes de l'Amélanchier : racines, bourgeons, feuilles, baies.

J'ai étudié la constitution du produit non glucidique obtenu par hydrolyse acide ou fermentaire de l'améliaroside, et je l'ai identifié à la *p*. hydroxyacétophénone.

On connaît le glucoside de la *p*. hydroxyacétophénone. J'ai recherché si ce glucoside, la picéine de Ch. TANRET [8, 18], et celui de l'Amélanchier sont identiques, malgré la différence entre le pouvoir rotatoire observé par Ch.

TANRET, $\alpha_D = -84^\circ$, et celui que j'ai déterminé $\alpha_D = -86^\circ,50$, différence ayant empêché, au premier abord, de penser à une identité possible.

Or, les deux glucosides sont bien identiques, comme on le verra dans ce travail. On doit, en conséquence, les désigner sous le nom de *picéine*, transformé en celui de *picéoside*, selon les décisions de l'Union Internationale de la Chimie (Copenhague, 1924).

Le picéoside possédant une fonction cétone, j'ai préparé quelques dérivés caractéristiques de cette fonction. Ces dérivés sont des glucosides β .

Au cours de ces recherches, j'ai remarqué que les liqueurs alcooliques d'épuisement de l'écorce d'Amélanchier laissent déposer par refroidissement, une matière cireuse dont j'ai entrepris l'étude. Après saponification, cette cire m'a déjà permis d'obtenir un alcool en C^{26} , en chaîne droite, l'*hexacosanol*.

Ayant extrait les deux principaux glucides de l'écorce d'Amélanchier (saccharose et picéoside) et connaissant leurs propriétés, j'ai pu étudier les variations de teneurs de ces principes au cours de la végétation. Il n'a pas été possible de suivre les variations de taux de l'hexacosanol, faute de procédé pratique de dosage.

Ce travail est divisé en trois parties :

La première Partie comporte l'étude biochimique des différents organes de l'Amélanchier. Elle se divise en deux chapitres.

Dans le premier Chapitre, j'étudie la composition des rameaux, de l'écorce et du bois, ainsi que l'extraction du glucoside et du saccharose de l'écorce.

Le second Chapitre comprend l'étude biochimique des autres organes, bourgeons, feuilles, baies, racines. L'examen biochimique des racines ayant montré la présence d'un glucoside semblable à celui de l'écorce, je donne un procédé d'isolement de ce glucoside à l'état pur. On trouvera, à la fin de ce Chapitre, la recherche des ferments dans différents organes, baies, feuilles, écorce.

La **deuxième Partie** est consacrée à l'étude chimique de quelques principes immédiats retirés de l'Amélanchier. Elle est divisée en trois chapitres : le premier traite de la constitution de l'améliaroside. Les glucosides azotés qui en dérivent font l'objet du deuxième Chapitre. Enfin, la méthode d'extraction et l'étude des propriétés de l'hexacosanol forment le troisième Chapitre.

La **troisième Partie** a pour objet l'étude des variations dans la composition chimique de l'Amélanchier au cours de sa végétation.

Le travail se termine par les principales conclusions dégagées de nos recherches.

*
* *

Cette étude a été effectuée sous la direction et avec les conseils éclairés de M le Professeur BRIDEL. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir bien voulu se charger de mon initiation. Certes, je ne pouvais être à meilleure école. La haute probité scientifique et l'ardeur au travail de ce maître distingué sont connues de tous. Par son exemple, par son esprit toujours à l'éveil pour tout ce qui se rattache à l'objet de ses études, il a su me transmettre le goût et le plaisir de la recherche. Il a été et est

encore pour moi un maître bienveillant, acceptant toujours la discussion et s'y prêtant avec bonne grâce. Ce m'est un vif plaisir de travailler à ses côtés. Pendant mes trois années de laboratoire sous sa direction. ; il m'a prouvé en maintes circonstances sa bonté et l'attachement qu'il porte à ses élèves.

Je l'en remercie profondément et le prie d'être sûr, à la fois, de ma très sincère admiration et de mon entier dévouement.

Je remercie M. le Professeur BOUGAULT d'avoir accepté la présidence de cette thèse. J'ai toujours trouvé auprès de lui la plus grande bienveillance. Je lui exprime ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.

Avec sa haute compétence et sa grande amabilité, M. le Professeur HÉRISSEY m'a fait profiter de conseils précieux dont je tiens à le remercier.

Mes remerciements vont aussi à un chercheur passionné, M. C. CHARAUX, qui avait commencé une étude de l'Amé-lanchier et qui m'a très aimablement aidé dans mon travail, en me communiquant les résultats qu'il avait déjà obtenus.

J'adresse également mes remerciements respectueux à M. PONS, pharmacien à Briançon, qui, avec une grande obligeance, m'a fourni la plus grande partie des matériaux à étudier.

PREMIÈRE PARTIE.

Application de la méthode biochimique aux différents organes de l'Amélanchier.

CHAPITRE PREMIER.

Etude des rameaux.

Il a été fait, sur les rameaux, un très grand nombre d'essais biochimiques à l'invertine et à l'émulsine. Parmi ceux qui ont donné des résultats particulièrement nets, j'indique, en détail, l'essai biochimique suivant.

Les rameaux récoltés, à Briançon, le 7 octobre, sont traités le 10 octobre au laboratoire.

Les petits rameaux sont séparés des grosses branches. Les grosses branches sont écorcées au couteau : écorce et bois sont traités séparément par l'alcool bouillant aussitôt l'écorçage.

On fait deux lots des petits rameaux : le premier est traité immédiatement par l'alcool bouillant, le second est mis à sécher à l'étuve à $+30^{\circ}$ et, après dessiccation, traité comme le premier. L'alcool d'épuisement est décanté et le

résidu est passé au hachoir universel. Le marc obtenu est épuisé de nouveau à l'alcool bouillant. L'extrait résiduel est repris par de l'eau toluénée de façon à obtenir un liquide dont 100 cm³ correspondent à 100 g. de tiges fraîches.

Voici les résultats obtenus dans les essais à l'invertine et à l'émulsine :

	Tiges fraîches	Tiges sèches
Rotation initiale ($l = 2$).....	— 10'	+ 6'
— après action de l'invertine....	— 2°3'	— 2°23'
— — l'émulsine	— 2'	— 26'
Sucre réducteur initial (p. 100 cm ³)....	0 g.,583	0 g.,644
— après action de l'invertine.....	1 g.,758	2 g.,401
Sucre réducteur après action de l'émulsine ..	2 g.,330	2 g.,637

Par l'invertine :

Changement de déviation.....	1°53'	2°29'
Sucre réducteur formé.....	1 g.,175	1 g.,457
Indice de réduction.....	623	587

Par l'émulsine :

Changement de déviation.....	2°1'	1°57'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,572	0 g.,536
Indice de réduction.....	283	276
Acide cyanhydrique (p. 100 cm ³).....	néant	néant

Examinons d'abord les résultats obtenus avec les tiges fraîches. Sous l'action de l'invertine, il s'est produit un changement de déviation vers la gauche de 1°53' et le sucre réducteur, exprimé en glucose, a augmenté de 1 g.,175 pour 100 cm³. L'indice de réduction est de 623. Il est probable que les tiges de l'Amélanchier renferment, comme sucre hydrolysable par l'invertine, du saccharose, l'indice de réduction du saccharose étant de 604,

Sous l'action de l'émulsine, le retour de déviation vers la droite est de $2^{\circ}1'$ et il s'est produit 0 g.,572 de sucre réducteur, exprimé en glucose, p. 100 cm³. L'indice de réduction est de 283. Le liquide, après action de l'émulsine, ne possède pas l'odeur de l'acide cyanhydrique. Ce liquide est distillé : le distillat ne donne pas les réactions de l'acide cyanhydrique.

La méthode biochimique a montré que les tiges fraîches de l'*Amelanchier vulgaris* Mœnch. renferment, en assez grandes quantités, un principe hydrolysable par l'émulsine et que ce corps ne fournit pas d'acide cyanhydrique par hydrolyse.

Si l'on compare maintenant à ces résultats ceux qui ont été obtenus avec les mêmes tiges, après dessiccation, on arrive aux constatations suivantes :

La rotation initiale gauche, $-10'$, est devenue droite, $+6'$, et le sucre réducteur initial a augmenté de 0 g.,583 à 0 g.,644 pour 100 cm³. Pour une différence de rotation de $19'$, il s'est formé 0 g.,061 de sucre réducteur ; ces changements pourraient faire croire à une hydrolyse du glucoside pendant la dessiccation ; il n'en est rien.

Sous l'action de l'invertine, il est apparu un changement de rotation de $2^{\circ}29'$ vers la gauche et il s'est formé 1 g.,457 de sucre réducteur exprimé en glucose p. 100 cm³. L'indice de réduction est de 587, assez voisin de celui du saccharose, 604. Les tiges sèches renferment donc plus de saccharose que les tiges fraîches : l'augmentation est de un cinquième environ. Il s'est formé, pendant la dessiccation, une forte proportion de sucre, aux dépens d'une matière de réserve plus complexe sur laquelle l'invertine est sans action. Ce fait a déjà été constaté à diverses reprises, notamment par Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL dans la racine de gentiane [4] et par M. LESUEUR dans les tubercules d'Aconit Napel [13]

sans que ces auteurs aient pu déterminer la nature de la matière de réserve qui s'est transformée.

Dans la maturation de la banane, on assiste à la transformation de l'amidon en saccharose comme l'a récemment montré Mlle C. BOURDOUIL [7]. L'écorce de l'Amélanchier renferme de l'amidon dans le parenchyme cortical. Le saccharose qui se forme pendant la dessiccation provient peut-être de la transformation de cette réserve amylacée.

Sous l'action de l'émulsine, il apparaît un changement de déviation de $1^{\circ}57'$ vers la droite et il se forme 0 g.,536 de sucre réducteur exprimé en glucose p. 100 cm³. L'indice de réduction est de 276, très voisin de celui qui a été obtenu avec les tiges fraîches, 283.

Dans les mêmes conditions, les tiges fraîches ont donné, sous l'action de l'émulsine, un retour de $2^{\circ}1'$ avec une formation de 0 g.,572 de sucre réducteur. Ainsi, par dessiccation, le principe hydrolysable par l'émulsine ne subit que des pertes très faibles.

L'essai biochimique des tiges fraîches et sèches d'*Amelanchier vulgaris* Mœnch. nous permet les conclusions suivantes :

1° Les tiges d'Amélanchier renferment une forte proportion d'un principe hydrolysable par l'invertine ; son indice de réduction est très voisin de celui du saccharose.

2° Les tiges d'Amélanchier renferment, en assez grande quantité, un glucoside hydrolysable par l'émulsine, ne donnant pas d'acide cyanhydrique par hydrolyse fermentaire.

3° La dessiccation augmente le sucre réducteur formé sous l'action de l'invertine et diminue à peine la quantité de sucre réducteur formé sous l'action de l'émulsine : le principe hydrolysable par ce ferment n'est donc pas altéré par le séchage, comme il arrive si souvent pour d'autres végétaux. Nous pourrions, par suite, employer des tiges sèches pour l'extraction de ce principe.

Essai biochimique de l'écorce et du bois.

Nous avons recherché dans quelle partie de la tige, écorce ou bois, se trouve le principe hydrolysable par l'émulsine. Pour cela, nous avons employé les liquides de l'épuisement alcoolique de l'écorce et du bois préparés précédemment. Un poids de 262 g. de tiges fournit 120 g. d'écorce et 142 g. de bois. L'écorce représente ainsi 45,8 p. 100 des tiges et le bois, 54,2 p. 100. Les liquides alcooliques sont distillés à sec, sous pression réduite. Les résidus sont repris par de l'eau toluénée, de façon à obtenir des liquides dont 100 cm³ correspondent à 100 g. de matière fraîche, écorce ou bois. L'essai à l'invertine et à l'émulsine a donné les résultats suivants :

	Ecorce fraîche	Bois frais	Tiges entières
Rotation initiale ($l=2$).....	— 1°	— 8'	— 31'
— après action de l'invertine	— 3°32'	— 13'	— 1°43'
Rotation après action de l'émulsine.....	+ 2'	+ 2'	+ 2'
Sucre réducteur initial (p. 100 cm ³).....	0 g., 682	0 g., 289	0 g., 468
Sucre réducteur après action de l'invertine	2 g., 318	0 g., 381	1 g., 257
Sucre réducteur après action de l'émulsine	3 g., 332	0 g., 490	1 g., 791

Par l'invertine :

Changement de déviation...	2°32'	5'	1°12'
Sucre réducteur formé.....	1 g., 636	0 g., 091	0 g., 789
Indice de réduction	646	1096	657

Par l'émulsine :

Changement de déviation...	3°34'	15'	1°45'
Sucre réducteur formé.....	1 g., 014	0 g., 108	0 g., 534
Indice de réduction	284	420	305
Acide cyanhydrique p. 100 cm ³	néant	néant	

Ces chiffres montrent qu'au mois d'octobre, le bois de l'Amélanchier ne renferme qu'une très petite quantité de principes hydrolysables par les ferments.

Dans l'écorce, sous l'action de l'invertine, on observe un changement de déviation de $2^{\circ}32'$ vers la gauche alors que le sucre réducteur augmente de 1 g.,636 p. 100 cm³. L'indice de réduction est de 646, voisin de celui du saccharose, 604. Le bois ne donne, sous l'action de l'invertine, que 0 g.,091 de sucre réducteur ; l'écorce renferme ainsi la presque totalité des principes hydrolysables par ce ferment.

Sous l'action de l'émulsine, on note un important retour de la déviation vers la droite, $3^{\circ}34'$, et le sucre réducteur augmente de 1 g.,014 pour 100 cm³. L'indice de réduction est de 284, très voisin des indices que nous avons trouvés dans l'étude des tiges fraîches ou sèches (283 et 276). Le liquide ayant subi l'action de l'émulsine est distillé. Le distillat ne donne pas les réactions de l'acide cyanhydrique.

Dans la troisième colonne du tableau ci-dessus sont inscrits, pour les tiges entières, les résultats théoriques calculés en tenant compte de la proportion d'écorce et de bois.

D'après ces chiffres, on voit que la teneur en principes hydrolysables par l'invertine ou par l'émulsine est ici un peu plus faible que dans l'essai biochimique direct des petits rameaux. Pour cet essai direct, on a employé, en effet, les petits rameaux alors que l'écorce et le bois étudiés séparément proviennent des grosses branches. La proportion d'écorce des petits rameaux est plus élevée que celle des grosses branches et la teneur en principes hydrolysables par les ferments suit le pourcentage des rameaux en écorce puisque le bois ne renferme que très peu de ces principes.

Extraction du principe hydrolysable par l'émulsine.

Au cours des essais biochimiques, nous avons remarqué la présence, dans les tiges d'Amélanchier, d'une forte quantité de matières tanniques dont il faut se débarrasser avant de chercher à extraire le glucoside.

Nous avons fait, dans ce but, un certain nombre d'essais préliminaires, afin de voir si la précipitation des matières tanniques par le sous-acétate de plomb, ou encore leur fixation par la chaux, la magnésie ou l'oxyde de zinc, permettent d'obtenir, dans tous les cas, le même principe glucosidique, ou si ce principe est altéré au cours de l'une ou l'autre préparation.

Essais préliminaires. — Rappelons que le glucoside, n'étant pas décomposé par la dessiccation, nous pouvons effectuer les essais sur l'écorce sèche.

L'écorce employée a été récoltée au mois d'Août, en Auvergne, sur des arbustes âgés. Divisée en lanières minces, elle est séchée rapidement, pulvérisée et passée au tamis n° 35.

On l'épuise par percolation à l'alcool à 90°. La colature est distillée à sec et le résidu est repris par l'eau. La solution aqueuse est épuisée à l'éther, puis divisée en quatre parties sur lesquelles on effectue les essais de séparation des matières tanniques au sous-acétate de plomb, à la chaux, à la magnésie et à l'oxyde de zinc.

1° SOUS-ACÉTATE DE PLOMB. — La solution aqueuse est déféquée complètement par addition de sous-acétate de plomb. Le précipité volumineux est essoré, et le liquide débarrassé de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, on obtient un liquide absolument incolore qu'on évapore en consistance sirupeuse. Le glucoside cris-

tallise dans le sirop. On le recueille et on le fait recristalliser dans l'eau. Le glucoside ainsi purifié est finalement séché à l'air.

2° CHAUX. — La solution aqueuse est concentrée en sirop clair qu'on additionne de chaux éteinte dans la proportion de 20 g. pour 100 g. d'écorce sèche. Le liquide est ensuite évaporé à sec à une douce chaleur et la masse brune pulvérisée, est épuisée à chaud par l'alcool à 90°. La solution alcoolique est absolument incolore et ne renferme plus de matières tanniques, fixées par la chaux. On l'évapore à sec et on reprend le résidu par l'eau. La solution aqueuse, concentrée en sirop, laisse cristalliser le glucoside, comme dans la première opération.

3° MAGNÉSIE. — On opère comme précédemment, en remplaçant la chaux par la magnésie. Les matières tanniques sont fixées aussi bien par la magnésie que par la chaux : la solution alcoolique est incolore et le glucoside cristallise en solution aqueuse concentrée.

4° OXYDE DE ZINC. — La solution alcoolique est ici fortement colorée ; l'oxyde de zinc ne fixe pas toutes les matières tanniques. Il est possible que, seules, les matières tanniques libres aient été fixées et que l'oxyde de zinc n'ait pas décomposé le complexe tannin-glucoside existant peut-être dans l'écorce. Quoi qu'il en soit, l'emploi de l'oxyde de zinc est à rejeter pour l'extraction du glucoside.

Examinons maintenant les produits obtenus avec le sous-acétate de plomb, la chaux ou la magnésie.

Les rendements en produit cristallisé sont sensiblement les mêmes par l'un ou l'autre procédé. Toutefois, le sous-acétate de plomb ou la magnésie, conduisent à un produit homogène, bien défini, possédant un point de fusion constant. Il n'en est plus ainsi avec la chaux.

Le glucoside préparé par le procédé à la chaux, diffère

du glucoside préparé par les deux autres procédés : le point de fusion, notamment, est moins élevé, et nous avons pensé que cette différence pouvait tenir à une altération par la chaux, alcali trop énergique.

Le procédé de fixation des matières tanniques par la chaux doit donc être rejeté pour l'extraction du glucoside de l'Amélanchier, et nous n'avons retenu que les procédés à la magnésie et au sous-acétate de plomb qui fournissent régulièrement le même principe.

Ces deux procédés présentent respectivement des avantages et des inconvénients que nous allons examiner.

Le procédé au sous-acétate de plomb nécessite deux essorages au filtre de Büchner. Ces essorages sont très longs. L'élimination de l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré est lente. La distillation du liquide aqueux sans dépasser 50° prend aussi beaucoup de temps lorsqu'on opère sur de grandes quantités.

Le procédé à la magnésie est, au contraire, extrêmement simple. Il suffit d'avoir un liquide aqueux d'extraction dont un litre représente à peu près un kg. d'écorce d'Amélanchier. On délaye dans ce liquide 100 g. de magnésie par litre de liquide extractif. On verse la masse fluide obtenue dans des cuvettes sur une épaisseur d'environ 1 cm. et on porte les cuvettes à l'étuve à 30° ou à 50°. Le lendemain, on concasse grossièrement la masse qui n'est pas encore entièrement sèche. Quand la dessiccation est presque totale, on pulvérise finement et on termine la dessiccation du produit pulvérisé. Un épuisement à l'alcool chaud permet d'enlever presque tout le glucoside de la poudre. La solution alcoolique est parfaitement incolore, la magnésie retenant énergiquement les matières tanniques. Ce procédé est le plus rapide et le plus économique pour la préparation de glucoside en quantités importantes.

L'emploi de la magnésie présente encore un autre avantage, si l'on n'a en vue que l'extraction du glucoside : la

magnésic fixe les sucres à l'état de sucres magnésiens, insolubles dans l'alcool fort. Le glucoside cristallise alors plus facilement.

Pourtant, il y a lieu de préférer la méthode au sous-acétate de plomb si l'on veut tenter l'extraction d'un sucre après celle du glucoside, et c'est sur des extraits déféqués au sous-acétate de plomb que nous avons tenté l'extraction du saccharose des rameaux d'Amélanchier.

Le procédé de défécation à la magnésie nécessite un essai préliminaire : en effet, certains glucosides sont décomposés par l'alcalinité de la magnésie ; l'amygdaloside est transformé en isoamygdaloside ainsi que le montre l'expérience suivante. On fait une solution de 1 g. d'amygdaloside dans 50 cm³ d'eau. La déviation de ce liquide est de $\alpha = -1^{\circ} 28'$ correspondant à un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -36^{\circ},65$. On ajoute à ce liquide 1 g. de magnésie. 15 heures après, la déviation du liquide est passée à $\alpha = -1^{\circ} 56'$. Après huit jours de contact, la déviation est fixée à -2° correspondant à un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -50^{\circ}$. Le pouvoir rotatoire de l'isoamygdaloside est de $\alpha_D = -51^{\circ},3$.

En 15 heures, l'isomérisation de l'amygdaloside est presque totale sous l'action de la magnésie. On ne pourra donc pas extraire l'amygdaloside par ce procédé.

D'autres glucosides sont fixés par la magnésie, notamment ceux qui possèdent une ou plusieurs fonctions phénoliques libres. D'autres sont décomposés.

C'est ainsi que nous avons essayé sans succès d'extraire le violutoside du *Viola cornuta* L. [14] par défécation magnésienne. Le violutoside a été décomposé par la magnésie, car les liquides d'épuisement n'en renferment pas trace.

Par contre, M. M. BRIDEL [2] a pu retirer l'aucuboside du *Lathraea Clandestina* L. par défécation magnésienne alors qu'il n'était pas arrivé à l'extraire par tous les autres moyens de défécation.

Extraction du glucoside.

Nous avons employé le procédé à la magnésie pour extraire le glucoside de l'écorce sèche d'Amélanchier et le procédé au sous-acétate de plomb pour l'extraire soit des tiges, soit de l'écorce fraîches.

Préparation en partant de l'écorce sèche. — On épuise, vers + 40°, 1.500 g. d'écorce sèche, en poudre demi-fine par percolation au moyen de l'alcool à 92°. La colature est distillée à sec et l'extract résiduel est dissous, à chaud, dans un litre d'eau distillée. La solution aqueuse est épuisée à l'éther, puis concentrée en un sirop peu épais qui est additionné de 75 g. de magnésie. Le mélange est abandonné 12 heures à une douce chaleur. La masse durcie est divisée grossièrement, desséchée et pulvérisée. La poudre ainsi obtenue est épuisée à l'alcool à 92°, à chaud. L'alcool est distillé et on reprend l'extract par 100 cm³ d'eau distillée à chaud. La solution, encore tiède, est épuisée à l'éther et filtrée. Par refroidissement et repos, elle laisse déposer des cristaux que l'on recueille et purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Finalement, on obtient 16 g. de produit pur, séché à l'air. Le rendement est donc supérieur à 10 g. de produit par kg. d'écorce sèche.

Préparation en partant des tiges ou de l'écorce fraîches. — Les tiges ou l'écorce fraîches sont traitées par l'alcool à 95° bouillant, puis broyées et épuisées par de nouvel alcool, à l'ébullition. Les solutions alcooliques, réunies et filtrées, sont distillées au bain-marie pour recueillir l'alcool. Le résidu aqueux est filtré, puis complètement déféqué au sous-acétate de plomb. Le précipité plombique, volumineux, est essoré et le liquide est débarrassé de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. Après filtration,

on obtient un liquide incolore que l'on distille à sec sous pression réduite, sans dépasser $+ 50^{\circ}$, afin d'éviter l'hydrolyse du glucoside par l'acide acétique. L'extrait obtenu est repris à l'ébullition par l'éther acétique hydraté. Suivant l'époque de la récolte des tiges, le glucoside cristallise dans les premiers traitements, ou ne cristallise pas. S'il ne cristallise pas, il suffit de concentrer les solutions pour provoquer la cristallisation. Le produit ainsi obtenu est impur. On le purifie par des cristallisations successives dans l'alcool à 95° , puis dans l'eau. Les purifications sont arrêtées quand on obtient un point de fusion de $+ 195^{\circ}$ et un pouvoir rotatoire du produit anhydre voisin de $\alpha_D = - 86^{\circ},50$.

Le rendement est finalement de 50 g. de glucoside pur en partant de 12 kg. de tiges fraîches et de 1.500 g. d'écorce fraîche.

Nous avons d'abord décrit ce glucoside sous le nom d'*Améliaroside*, croyant avoir affaire à une espèce chimique nouvelle. Nous verrons, dans la Deuxième Partie, les principales propriétés de ce corps et son identification avec le *picéoside*, glucoside découvert pour la première fois dans les rameaux du *Picea excelsa* Link. par Ch. TANRET [47].

Extraction du saccharose des tiges de l'Amélanchier. — Nous avons effectué cette préparation sur un extrait privé de picéoside par l'éther acétique hydraté. Cet extrait pesait 150 g. et provenait de 12 kg. de rameaux frais.

On épuise trois fois avec un litre d'alcool à 95° . Les liquides alcooliques d'épuisement sont réunis, puis concentrés à un litre. La rotation du liquide est $\alpha = + 1^{\circ},2'$. Ce liquide est abandonné à lui-même pendant une quinzaine de jours : il se forme un léger dépôt d'extrait. Le liquide limpide est décanté dans un flacon et la cristallisation est amorcée avec du saccharose. La cristallisation

commence et se continue très lentement. Finalement on arrive à obtenir 3 g.,10 de cristaux blancs de saveur sucrée.

Le rendement en saccharose est très faible. Nous avons cherché à l'améliorer en effectuant le traitement à la baryte. Pour cela, nous avons employé les eaux-mères qui ont laissé cristallisé le saccharose. On les distille à sec. L'extrait ainsi obtenu est dissous dans 1000 cm³ d'eau distillée. Il est additionné de 125 g. de baryte hydratée. Après deux heures de contact le liquide est filtré et le filtrat est versé dans 4 litres d'alcool à 85°. Le liquide surnageant est décanté au bout de 24 heures, le précipité est recueilli, lavé à l'alcool et dissous dans de l'acide sulfurique dilué. L'excès d'acide sulfurique est neutralisé par le carbonate de calcium. Le liquide est alors filtré et le filtrat est distillé à sec dans le vide. L'extrait résiduel est repris 2 fois par l'alcool à 95°. Les épuisements alcooliques sont évaporés à sec et repris par de nouvel alcool à 95°. Cette solution alcoolique cristallise après un repos suffisant. On obtient une quantité de saccharose à peu près égale à celle que nous avons obtenue directement.

Les deux produits ont été réunis et recristallisés dans l'alcool à 95°.

Le produit obtenu dans ces deux opérations présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +64^{\circ},90$ ($p = 0,4059$; $v = 20$; $l = 2$; $\alpha = +2^{\circ}38'$). Par hydrolyse avec l'acide sulfurique à 3 p. 100 la déviation de cette solution passe à $-44'$. Il se forme 2 g.,092 de sucre réducteur (Théorie 2 g.,084).

C'est donc bien du saccharose qui a été extrait des tiges de l'Amélanchier.

Digitized by Google

CHAPITRE II.

Etude biochimique des racines, des bourgeons, des feuilles et des baies de l'Amélanchier.

Etude biochimique des racines.

Les racines, arrachées le 15 octobre, ont été traitées le 22 octobre par l'alcool bouillant. L'alcool distillé laisse un extrait qui est repris par une quantité d'eau telle que 100 cm³ de liquide correspondent à 100 g. de racines fraîches. Voici les résultats de l'essai :

	Racines fraîches 100 cm ³ = 100 g.
Déviati ⁿ initiale ($l = 2$).....	$\mp 0''$
— après l'action de l'invertine.....	$- 18'$
— — l'émulsine.....	$+ 7'$
Sucre réducteur initial (p. 100 cm ³).....	0 g.,369
— après l'action de l'invertine.....	0 g.,879
— — l'émulsine.....	0 g.,998

Par l'invertine :

Changement de déviation.....	18'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,510
Indice de réduction.....	1700

Par l'émulsine :

Changement de déviation.....	25'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,119
Indice de réduction.....	285
Acide cyanhydrique.....	néant

Après l'action de l'invertine, on observe un changement de déviation de 18' vers la gauche. Le sucre réducteur augmente de 0 g.,510 par 100 cm³. L'indice de réduction est de 1700. Il est très éloigné de celui du saccharose.

L'émulsine a amené un changement de déviation de 25' vers la droite. Il s'est formé 0 g.,119 de sucre réducteur exprimé en glucose pour 100 cm³. L'indice de réduction, 285, est tout à fait voisin de l'indice obtenu dans les divers essais biochimiques de tiges et d'écorce examinés plus haut.

Le liquide distillé après l'action de l'émulsine ne donne pas les réactions de l'acide cyanhydrique.

Par suite, les racines fraîches renferment un sucre hydrolysable par l'invertine et un principe hydrolysable par l'émulsine qui semble être identique à l'améliaroside. La proportion de glucoside dans les racines fraîches est à peine la moitié de celle des tiges fraîches.

Extraction du glucoside des racines.

345 g. de racines fraîches sont traitées par l'alcool bouillant. Les liqueurs alcooliques distillées à sec donnent 25 g. d'extract qui est repris par une quantité d'eau suffisante pour avoir un sirop clair. On y ajoute 10 g. de magnésie et la pâte ainsi obtenue est desséchée à l'étuve à + 30°. La masse est concassée et pulvérisée quand elle est bien sèche. La poudre est épuisée par 500 cm³ d'alcool à 95° bouillant. On obtient après filtration une solution alcoolique parfaitement incolore. La solution est évaporée à sec dans le vide et reprise par deux fois 50 cm³ d'éther acétique hydraté. Ces deux solutions sont réunies et concentrées au cinquième de leur volume initial. On obtient ainsi de très beaux cristaux de glucoside. Les cristaux recueillis sont séchés à l'air, puis purifiés par une

cristallisation dans l'eau. On obtient ainsi 0 g.,20 de produit pur. La quantité théorique pour la prise d'essai de 345 g. de racines est de 0 g.,70.

Le glucoside obtenu est identique à celui que nous avons extrait des tiges. En effet, il présente le même point de fusion (+ 195°), et un pouvoir rotatoire très voisin $\alpha_D = -85,18$ ($p = 0$ g.,1002 ; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = -1^{\circ}42'$).

La méthode à la magnésie permet donc d'extraire avec sécurité, de très faibles quantités de glucoside.

Etude biochimique des bourgeons.

Les bourgeons ont été cueillis le 4 mai, à Briançon, et traités le 7 mai par l'alcool bouillant. Les liqueurs alcooliques d'épuisement sont distillées et l'extrait est repris par une quantité d'eau toluénée calculée pour que 100 cm³ de solution correspondent à 100 g. de bourgeons. Les résultats sont les suivants :

	Bourgeons frais 100 cm ³ = 100 g.
Déviatioli initiale ($l = 2$).....	— 4'
— après action de l'invertine.....	— 1°
— — l'émulsine.....	— 26'
Sucre réducteur initial (p. 100 cm ³).....	0 g.,412
— après l'action de l'invertine.....	0 g.,620
— — l'émulsine.....	1 g.,104

Par l'invertine :

Changement de déviation.....	19'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,208
Indice de réduction.....	656

Par l'émulsine :

Changement de déviation.....	34'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,484
Indice de réduction.....	854
Acide cyanhydrique p. 100 cm ³	0,0059

On voit que l'invertine provoque un changement de déviation de 19' vers la gauche alors qu'il se forme 0 g.,208 de sucre réducteur pour 100 cm³. L'indice de réduction, 656, est assez voisin de celui du saccharose, 604.

Sous l'action de l'émulsine, on observe un retour de 34' vers la droite avec une formation de 0 g.,484 de sucre réducteur, exprimé en glucose pour 100 cm³. L'indice, 854, est très différent de celui que nous avons trouvé dans l'étude des tiges et des racines.

Le liquide ayant subi l'action de l'émulsine est distillé. *Le distillat donne la réaction de l'acide cyanhydrique.* Le dosage effectué sur ce distillat montre que 100 g. de bourgeons en renferment 0 g.,0059. C'est une quantité très faible.

Ce résultat confirme les observations de W. WICKÉ citées dès le début,

Il apparaît ainsi que les bourgeons d'Amélanchier renferment des principes hydrolysables par l'émulsine différents de ceux des tiges et des racines, et qu'ils produisent une faible quantité d'acide cyanhydrique par hydrolyse fermentaire.

Etude biochimique des feuilles.

Nous donnons ci-dessous un essai biochimique de feuilles traitées par l'alcool bouillant, les unes fraîches, les autres préalablement desséchées.

	Feuilles fraîches 100 cm ³ =100 g.	Feuilles séchées 100 cm ³ =100 g.
Déviation initiale ($t=2$).....	— 2°	— 2°8'
— après action de l'invertine ..	— 2°41'	— 2°48'
Déviation après action de l'émulsine	— 2°	— 2°24'
Sucre réducteur initial (p.100 cm ³).	0 g.,688	0 g.,725
— après action de l'invertine	1 g.,336	1 g.,311
Sucre réducteur après action de l'émulsine	1 g.,767	1 g.,497

Par l'invertine :

Changement de déviation... ..	44'	40'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,647	0 g.,586
Indice de réduction	992	882

Par l'émulsine :

Changement de déviation.....	44'	24'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,428	0 g.,186
Indice de réduction.....	658	465
Acide cyanhydrique.....	néant	néant

Après l'action de l'invertine dans l'essai biochimique des feuilles fraîches, on voit la déviation reculer de 44' vers la gauche ; il se forme 0 g.,647 de sucre réducteur exprimé en glucose, pour 100 cm³. L'indice 992, est différent de celui du saccharose.

Sous l'action de l'émulsine, il se fait un changement de 44' vers la droite et le sucre réducteur augmente de 0 g.,428. L'indice de réduction est de 658, très différent de celui que nous avons observé dans l'étude des tiges et des racines.

Dans l'essai biochimique des feuilles sèches, l'invertine provoque un changement de la déviation de 40' et la formation de 0 g.,586 de sucre réducteur. L'indice de réduction est de 882.

Par dessiccation, nous observons donc une légère diminution des principes hydrolysables par l'invertine.

L'émulsine provoque un changement de la déviation de 24' vers la droite ; il se forme 0.,186 de sucre réducteur : l'indice est de 465, très différent de celui obtenu dans l'essai biochimique des feuilles fraîches, 658. Les principes hydrolysables par l'émulsine ont légèrement diminué sous l'influence de la dessiccation. De plus, l'indice de réduction, 465, se rapproche plus de celui des racines et des rameaux (280 en moyenne). La dessiccation des feuilles semble surtout détruire les principes hydrolysables par

l'émulsine qui diffèrent de ceux des tiges. Les rameaux, en effet, renferment un glucoside, hydrolysable par l'émulsine et stable à la dessiccation.

Nous avons effectué, à des époques différentes, d'autres essais biochimiques sur feuilles fraîches ou séchées d'un même envoi. Nous avons toujours constaté cet abaissement de l'indice par la dessiccation. Ces essais donnent, d'ailleurs, des résultats extrêmement variables au point de vue de la quantité des principes hydrolysables par les ferments. Nous n'avons pas trouvé d'acide cyanhydrique dans les feuilles fraîches ayant acquis leur entier développement. Par contre, les très jeunes feuilles renferment des traces d'acide cyanhydrique.

Etude biochimique des baies.

Ces baies ont été cueillies le 30 juillet en Auvergne. Elles étaient très mûres : leur surface était, pour certaines, déjà un peu ridée : leur saveur était fortement sucrée.

500 g. de baies sont traitées par l'alcool bouillant. Les liqueurs distillées ont fourni 26 g.,5 d'extrait pour 100 g. de baies. Cet extrait est repris par de l'eau toluénée de telle façon que 100 cm³ de liqueur correspondent à 100 g. de baies fraîches.

Le Tableau suivant donne les résultats de l'essai biochimique :

	Baies fraîches 100 cm ³ = 100 g.
Déviation initiale ($l = 2$)	— 4°50'
— après l'action de l'invertine.....	— 5°17'
— — l'émulsine.	— 5°17'
Sucre réducteur initial (p. 100 cm ³)	10 g.,973
— après l'action de l'invertine.....	11 g.,647
— — l'émulsine.....	11 g.,647

Par l'invertine :

Changement de déviation.....	27'
Sucre réducteur formé	0 g.,674
Indice de réduction.	1497

Par l'émulsine :

Changement de déviation.....	0
Sucre réducteur formé.....	0
Indice de réduction.....	0
Acide cyanhydrique	néant

Sous l'action de l'invertine, on note un faible retour de la déviation vers la gauche, 27'. Le sucre réducteur augmente de 0 g.,674 et l'indice de réduction est de 1497.

L'émulsine n'amène aucun changement de déviation et ne forme pas de sucre réducteur.

Si nous calculons le pouvoir rotatoire du sucre contenu dans la liqueur après l'action de l'invertine, nous trouvons $\alpha_p = -22^{\circ},64$. Ce pouvoir rotatoire est très voisin de celui du sucre interverti $\alpha_p = -21^{\circ},16$.

Les baies bien mûres renferment, en assez grande quantité, du sucre interverti.

Il eut été intéressant de suivre la maturation des baies d'Amélanchier : cela nous a été impossible, les baies étant d'une récolte et d'un transport difficiles.

Recherche des ferments.

Nous avons recherché dans divers organes de l'Amélanchier la sucrase et la glucosidase β . Pour cela nous avons opéré sur des solutions à 1 p. 100 de saccharose, d'amygdaloside, de picéoside, de méthylglucoside β et de monotropitoside.

1° BAIES.— On sait que les amandes de fruits de beaucoup de Rosacées contiennent des ferments très actifs. On y rencontre fréquemment la glucosidase β . Nous avons voulu rechercher si les fruits de l'Amélanchier pourraient permettre d'extraire une poudre fermentaire active sur les glucosides β

Pour cela, 412 g. de baies d'Amélanchier, séchées à l'étuve, sont grossièrement broyées, puis elles sont épuisées par percolation rapide avec 3 litres d'alcool à 60°. Le marc est séché ; il ne pèse plus que 168 g. On le met à macérer dans 5 fois son poids d'eau toluénée pendant deux jours en agitant fréquemment. Au bout de ce temps, le marc est pressé et le liquide aqueux obtenu est précipité par 3 volumes d'alcool à 80°. Il se forme un précipité qui est recueilli sur un filtre de Büchner. Ce dépôt présente un aspect de pectine. Il est difficile à essorer. Après dessiccation dans le vide sulfurique et pulvérisation, c'est une poudre grise, qui se conserve comme l'émulsine des amandes. Le rendement est de 1 g. par kg. de baies fraîches.

On a mélangé 0,10 de poudre à 30 cm³ de solution des glucides à 1 p. 100. On a mis à l'étuve à + 30°. La solution du produit fermentaire étant impossible à examiner au polarimètre, il a fallu déféquer les essais à l'extrait de Saturne avant de procéder à cet examen. Dans le Tableau suivant les résultats sont ramenés au volume primitif.

	Au départ	Après 3 jours	Après 14 jours
Saccharose	+ 1° 18'	— 20'	— 20'
Amygdalosite	— 42'	— 36'	— 25'
Picéosite	— 1° 46'	— 1° 44'	— 1° 28'
Méthylglucoside β	— 40'	— 40'	— 38'
Monotropitosite	— 1° 8'	— 1° 8'	— 1° 8'

Le produit fermentaire extrait des baies renferme une sucrase très active puisqu'en moins de trois jours le saccharose a été entièrement hydrolysé.

Il y a seulement une très légère hydrolyse de l'amygdalosite. L'hydrolyse du picéosite est encore plus faible et celle du méthylglucoside β est presque nulle. La glucosidase β n'existe qu'en très faible quantité. L'émulsine extraite des graines de Rosacées est au contraire très riche en glucosidase β . Par contre, elle ne renferme que peu de sucrase.

Le monotropitoside est resté inattaqué après 14 jours.

2° FEUILLES. — Nous avons préparé la poudre fermentaire des feuilles en épuisant 10 g. de feuilles sèches pulvérisées par 250 cm³ d'éther. La poudre ainsi privée de chlorophylle est mise à macérer pendant huit jours dans 200 cm³ d'alcool à 80° en agitant fréquemment. Au bout de ce temps la poudre est essorée, lavée à l'alcool à 80° et mise à sécher à l'étuve à + 30°. On fait macérer 0 g.,50 de poudre fermentaire dans 30 cm³ de solution des différents glucides à l'étuve à + 30°. Nous avons consigné dans le Tableau ci-dessous les observations polarimétriques.

	Au départ	Après 3 jours	Après 14 jours
Saccharose	+ 1° 18'	— 15'	— 20'
Amygdalosite	— 42'	— 12'	+ 7'
Picéosite	— 1° 46'	— 52'	— 35'
Méthylglucoside β	— 40'	— 40'	— 33'
Monotropitoside	— 1° 8'	— 1° 8'	— 1° 8'

En trois jours, le saccharose a été presque entièrement hydrolysé. La sucrase renfermée dans les feuilles est donc très active.

L'amygdalosite a été très fortement hydrolysé en 14 jours puisque la déviation de la solution est devenue droite. Avec le picéosite, on observe aussi un changement de la déviation important. Le méthylglucoside β n'est hydrolysé qu'en faibles proportions. La poudre fermentaire des

feuilles renferme une glucosidase β plus active que celle qui est contenue dans les baies.

Le monotropitoside est resté inaltéré.

3° ECORCE. — Nous avons préparé une poudre fermentaire en partant de l'écorce sèche. Celle-ci est finement pulvérisée et mise à macérer pendant huit jours dans 20 fois son poids d'alcool à 80°. La poudre est essorée, lavée avec de l'alcool à 80° et mise à sécher à l'étuve à 30°.

0 g.,50 de cette poudre est mise dans 30 cm³ de solution des différents glucides. On place à l'étuve à + 30°. Les lectures polarimétriques sont faites après défécation au sous acétate de plomb, le liquide étant trop coloré.

	Au départ	Après 3 jours	Après 14 jours
Saccharose	+ 1° 18'	— 14'	— 20'
Amygdalosite.....	— 42'	— 24'	+ 0'
Picéosite.....	— 1° 46'	— 40'	— 7'
Méthylglucoside β	— 40'	— 36'	— 28'
Monotropitoside.....	— 1° 8'	— 1° 8'	— 1° 8'

La poudre fermentaire de l'écorce d'Amélanchier renferme une sucrase très active puisqu'en trois jours l'hydrolyse est presque totale. Elle renferme aussi de la glucosidase β en petites quantités. Cette poudre fermentaire est aussi plus active sur les glucosides β que l'émulsine que nous avons préparée à partir des baies d'Amélanchier.

Recherche de l'amylase.

Nous avons vu que l'écorce desséchée contient plus de sucres hydrolysables par l'invertine que l'écorce fraîche. Nous avons attribué ce fait à une transformation de l'amidon au cours de la dessiccation. Nous avons recherché

l'amyrase dans la poudre fermentaire de l'écorce préparée ci-dessus.

On a fait un empois avec 10 g. de fécule desséchée et 200 g. d'eau au bain-marie bouillant. On a maintenu trois minutes à $+ 100^{\circ}$. On ajoute dans cet empois maintenu à $+ 55^{\circ}$, 5 g. de poudre fermentaire d'écorce. Le liquide est placé à $+ 55^{\circ}$ pendant 2 heures en agitant fréquemment. Le mélange se fluidifie. 50 cm³ de ce liquide sont versés de 200 cm³ d'alcool à 95° . Le liquide alcoolique est filtré. On en prélève une portion aliquote et après distillation dans le vide de l'alcool, on dose le sucre réducteur. Il s'est formé 0 g.,034 de sucre réducteur exprimé en glucose p. 100 cm³. Un essai fait sur un témoin sans poudre fermentaire n'a pas donné de sucre réducteur. La poudre fermentaire d'écorce d'Amélanchier ne possède donc qu'un pouvoir amylolytique très faible.

DEUXIÈME PARTIE

Etude chimique de quelques principes immédiats extraits de l'Amélanchier.

CHAPITRE PREMIER

Etude chimique du glucoside extrait des tiges et des racines.

Nous avons vu, dans la Première Partie, que l'écorce de l'Amélanchier renferme, en assez grandes quantités, un glucoside hydrolysable par l'émulsine, que nous avons préparé à l'état pur.

Sans rien préjuger de sa composition chimique, et pour faciliter notre exposé, nous appellerons ce glucoside l'*améliaroside*.

Propriétés physiques de l'améliaroside.

Cristallisé dans l'eau et séché à l'air, l'améliaroside se présente en petits prismes allongés, incolores. Il possède

une saveur très amère. Il est légèrement hydraté : chauffé à $+ 105^{\circ}$, jusqu'à poids constant, il perd 4,54 p. 100 d'eau sans s'altérer. Il reprend très lentement à l'air une partie de son eau de cristallisation, 0,66 p. 100.

Au bloc MAQUENNE, il fond nettement à $+ 195^{\circ}$.

Il est lévogyre. Son pouvoir rotatoire, déterminé en solution aqueuse est de $\alpha_D = -82^{\circ},63$ ($p = 0$ g.,7906 ; $v = 20$; $l = 2$; $\alpha = -6^{\circ}32'$), ce qui donne $\alpha_D = -86^{\circ},56$ pour le produit anhydre.

L'améliaroside obtenu par le procédé à la magnésie possède un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -86^{\circ},48$ (anhydre).

Séché dans le vide sulfurique, l'améliaroside ne perd à $+ 105^{\circ}$ que 0,8 p. 100 de son poids.

Son pouvoir rotatoire est de $\alpha_D = -85^{\circ},79$ ($p = 10$ g.,0049 ; $v = 250$; $l = 2$; $\alpha = -6^{\circ}52'$), ce qui donne pour le produit anhydre $\alpha_D = -86^{\circ},48$.

En solution dans l'alcool à 80° , le pouvoir rotatoire baisse fortement : $\alpha_D = -81^{\circ},77$ ($p = 0$ g.,2935 ; $v = 15$; $l = 2$; $\alpha = -3^{\circ}12'$).

En solution aqueuse, l'améliaroside est très stable même à des températures élevées, ainsi que le démontre l'expérience suivante : une solution d'améliaroside à 2 p. 100 est répartie en ampoules de verre neutre. On soumet ces ampoules à la chaleur de l'autoclave et on observe la déviation de la solution après les temps de chauffe ci-après :

Au départ	$\alpha = -3^{\circ}32'$
Après 1/2 heure à $+ 105^{\circ}$	$\alpha = -3^{\circ}32'$
Après 1/2 heure à $+ 130^{\circ}$	$\alpha = -3^{\circ}32'$

L'améliaroside est donc resté inaltéré.

Solubilités — La solubilité de l'améliaroside dans les différents solvants a été déterminée à la température du laboratoire ($+ 18^{\circ} + 20^{\circ}$).

100 g. de liquide dissolvent :	Améliaroside anhydre dissous
Eau distillée.....	2 g.,931
Alcool à 95°.....	1 g.,208
Acétone anhydre.....	0 g.,339
Ether acétique hydraté.....	0 g.,142
— anhydre.....	0 g.,064

On peut exprimer les résultats sous la forme suivante :
1 g. d'améliaroside anhydre est soluble à + 18° + 20°
dans :

34 g.,1 d'eau distillée
82 g.,7 d'alcool à 95°
294 g.,9 d'acétone anhydre
704 g.,2 d'éther acétique hydraté
1.562 g.,5 d'éther acétique anhydre.

La solubilité dans l'éther anhydre et le chloroforme sec
est extrêmement faible.

A l'ébullition	Améliaroside anhydre
100 g. d'eau distillée dissolvent environ.....	20 g.
100 g. d'alcool absolu —.....	5 g.
100 g. d'éther acétique hydraté dissolvent environ..	1 g.,60

Propriétés chimiques. — L'améliaroside ne présente
pas de réaction colorée caractéristique quand on le traite,
en poudre, par l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide
chlorhydrique, l'eau de brome, l'eau de Javel, la soude,
l'ammoniaque, le perchlorure de fer dilué.

L'améliaroside est légèrement réducteur. Son pouvoir
réducteur a été déterminé par la méthode de M. G.
BERTRAND. 0 g.,397 d'améliaroside ont précipité une quan-
tité d'oxydure de cuivre correspondant à 0 mg.,475 de
cuivre, ce qui représente 25 mg.,45 de glucose. Un
gramme d'améliaroside réduit comme 0 g.,0641 de glucose.

L'améliaroside est hydrolysé par l'acide sulfurique et
par l'émulsine.

Hydrolyse sulfurique.— On mélange, à volumes égaux, une solution aqueuse d'améliaroside anhydre à 3 g.,97 p. 100 cm³ et une solution d'acide sulfurique à 6 g. p. 100 cm³. On fait l'hydrolyse, en tube scellé, au bain-marie bouillant, en examinant la solution toutes les heures. On obtient les résultats suivants :

	Rotation ($l = 2$)	Sucre réducteur pour 100 cm ³
Au départ.....	— 3°26'	0 g.,127
Après 1 heure.....	+ 4'	0 g.,974
— 2 heures.....	+ 1° 4'	1 g.,142
— 3 —.....	+ 1°14'	»
— 4 —.....	+ 1°14'	1 g.,199

L'hydrolyse est terminée avant trois heures de chauffe. Pour un changement de rotation de 4°40', il se forme 1 g.,072 de sucre réducteur exprimé en glucose, soit un indice de 229. Si on calcule le pouvoir rotatoire du sucre formé, on trouve $\alpha_D = + 51^{\circ},4$. L'améliaroside fournit donc uniquement du glucose par hydrolyse sulfurique, et dans la proportion de 60,43 p. 100.

Le liquide d'hydrolyse, agité à l'éther, cède à ce dissolvant le produit non glucidique. Par évaporation de l'éther et reprise du résidu avec une petite quantité d'eau bouillante, on obtient facilement un produit cristallisé en tables hexagonales, qui peuvent atteindre parfois un centimètre de largeur. Nous proposons d'appeler ce produit *Améliarol*. En solution aqueuse, il donne, avec le perchlorure de fer dilué, une coloration violette, moins intense que celle obtenue avec l'alcool salicylique. Cette coloration disparaît par agitation à l'éther.

Hydrolyse par l'émulsine. — On mélange 210 cm³ de solution d'améliaroside anhydre à 3 g.,97 p. 100 cm³, avec 210 cm³ de solution d'émulsine à 2 p. 100. Le liquide, additionné de toluène, est mis à l'étuve à + 30°. On suit

la marche de l'hydrolyse par examens au polarimètre et par dosages de sucre réducteur.

On a retranché des résultats suivants la valeur de la rotation gauche due à l'émulsine.

	Rotation ($l = 2$)	Sucre réducteur pour 100 cm ³
An départ	— 3°26'	0 g.,127
Après 17 heures.....	+ 1° 6'	1 g.,191
— 48 —	+ 1°10'	1 g.,197

La rotation se modifie de 4°36' et le sucre réducteur augmente de 1 g.,069, ce qui donne un indice de 232.

Ces résultats sont presque identiques à ceux qui ont été obtenus dans l'hydrolyse sulfurique.

La proportion de sucre réducteur formé est de 60,30 p. 100 de glucoside mis en œuvre.

Du liquide d'hydrolyse, nous avons extrait, d'une part, le sucre réducteur, d'autre part, le produit non glucidique qui est identique à l'améliarol obtenu par hydrolyse sulfurique.

Le liquide est versé dans 1200 cm³ d'alcool à 95° bouillant, afin de précipiter et de tuer l'émulsine. La solution, après refroidissement, est filtrée et distillée à 250 cm³ pour chasser l'excès d'alcool. Le résidu aqueux est épuisé, à cinq reprises, par 100 cm³ d'éther qui dissout l'améliarol, alors que le sucre reste en solution aqueuse.

Extraction du glucose. — La solution aqueuse est évaporée à sec, sous pression réduite. Le résidu est repris deux fois, à l'ébullition, par 50 cm³ d'alcool absolu. Après un repos de 24 heures, les solutions alcooliques sont décantées : elles ne tardent pas à cristalliser.

On recueille les cristaux et on les sèche à l'air. Le rendement est de 2 g.,37. On fait recristalliser dans l'alcool à 95°. On obtient 1 g.,61 de produit pur.

Ce produit se présente, au microscope, en cristaux prismatiques, caractéristiques du glucose pur. En solution

aqueuse, il possède la mutarotation descendante et son pouvoir rotatoire stable est de $\alpha_D = + 52^{\circ},5$ ($p = 0\text{g.}, 2285$; $v = 15$; $l = 2$; $\alpha = + 1^{\circ}36'$).

Le dosage du sucre réducteur de cette solution, effectuée par la méthode de M. G. BERTRAND, donne $0\text{ g.}, 2277$ de glucose au lieu de $0\text{ g.}, 2285$ (différence en moins : $0,35\text{ p. }100$).

Le sucre formé par hydrolyse de l'améliaroside est donc bien du glucose d et l'améliaroside rentre dans la classe des glucosides β , tous hydrolysables par l'émulsine.

Extraction de l'améliarol. — Les liqueurs éthérées obtenues plus haut sont abandonnées à une évaporation lente. On obtient ainsi de très gros prismes hexagonaux. Ces cristaux sont impurs. On les reprend par 50 cm^3 d'eau bouillante. Le liquide est filtré à chaud. La solution par refroidissement brusque et agitation donne de très petits cristaux d'améliarol pur. Le rendement est de 3 g. d'améliarol pur en partant de $8\text{ g.}, 40$ de glucoside.

Propriétés physiques. — L'améliarol forme des prismes hexagonaux, de longues aiguilles ou de très fins cristaux incolores. Il possède une odeur faible et aromatique. Maintenu à $+ 100^{\circ}$ pendant une heure, l'améliarol s'effleurit en perdant $0,25\text{ p. }100$ d'eau. Il fond à $+ 109^{\circ}$ au b'oc Maquenne et commence à se sublimer dans le vide à cette température. L'améliarol est peu soluble dans l'eau froide; 100 g. d'eau, à froid, en dissolvent moins de 1 g. Il est très soluble dans l'éther, l'acide acétique, l'alcool et la plupart des solvants organiques. A chaud, il est beaucoup plus soluble dans l'eau. La solution aqueuse, saturée à chaud, abandonne, par refroidissement, des cristaux d'améliarol.

L'eau renfermant $1/10$ d'acide acétique possède un pouvoir dissolvant plus élevé à l'ébullition et permet une meilleure cristallisation.

Analyse élémentaire et composition centésimale de l'améliaroside. — L'améliaroside, chauffé sur une lame de platine, fond, charbonné et brûle sans laisser de résidu. La recherche de l'azote est négative. C'est un corps ternaire.

La combustion a été réalisée sur l'améliaroside anhydre.

Substance		
1.	0,2001	CO ² = 0,4122 H ² O = 0,1114 C = 56,18 H = 6,18
2.	0,2049	CO ² = 0,4207 H ² O = 0,1128 C = 56,10 H = 6,08

Poids moléculaire. — Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie. L'améliaroside est peu soluble dans l'eau (2 g.,931 p. 100 à + 18°). Pour avoir un abaissement du point de congélation suffisant, il nous a fallu employer une solution à 2,5 p. 100 environ. La cristallisation de cette solution avait lieu à 0° ; elle permettait cependant deux ou trois lectures cryoscopiques. On se trouvait néanmoins dans de mauvaises conditions pour une détermination cryoscopique précise.

Cryoscopie :

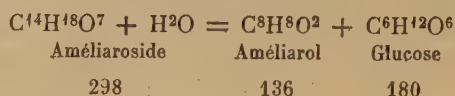
Améliaroside anhydre	0,4933
Eau	19,5655
Améliaroside p. 100 g. d'eau.....	2,5212
$\Delta = 0^{\circ},17$	

$$P. M. = 18,5 \times \frac{2,5212}{0,17} = 319$$

Formule. — En s'appuyant sur les données précédentes, nous proposons la formule C¹⁴H¹⁸O⁷ :

	Trouvé	Calculé
Poids moléculaire	319	298
C.	56,14	56,37
H.	6,13	6,04

L'équation de l'hydrolyse serait alors la suivante :



Cette équation fournit 60,40 p. 100 de glucose.

On en a trouvé 60,43 par hydrolyse acide et 60,30 p. 100 par hydrolyse fermentaire.

Analyse élémentaire et composition centésimale de l'Améliarol. — La recherche de l'azote a été également négative. L'améliarol est donc uniquement formé de carbone, hydrogène et oxygène.

Composition centésimale. — La combustion de l'améliarol a été effectuée sur le produit desséché à + 105°.

Substance		
1.	0,1538	CO ² = 0,3956 C = 70,14
		H ² O = 0,0828 H = 5,97
2.	0,1940	CO ² = 0,4765 C = 69,98
		H ² O = 0,1016 H = 5,82

Poids moléculaire. — L'améliarol étant soluble dans l'eau à 1 p. 100 environ, il nous a été impossible de faire la cryoscopie dans ce solvant. De plus, à 0°, la solubilité dans l'eau devient très faible.

Nous avons effectué cette cryoscopie dans l'acide acétique pur et anhydre.

Cryoscopie :

Améliarol anhydre.	0,4838
Acide acétique anhydre.	20,4961
Améliarol p. 100 d'acide acétique	2,360

$$\Delta = 0^{\circ},66$$

$$\text{P. M.} = 39 \times \frac{2,360}{0,66} = 139$$

Formule. — En s'appuyant sur les données précédentes, nous proposons, pour l'améliarol, la formule $C^8H^8O^2$.

	Trouvé	Calculé
Poids moléculaire	139	136
C.	70,06	70,58
H.	5,89	5,88

Cette formule est en accord avec celle qui découle de l'équation d'hydrolyse donnée ci-dessus.

Recherche des groupements fonctionnels. — Ces recherches ont été effectuées sur l'améliarol. Nous y avons caractérisé deux fonctions chimiques : la fonction *phénol* et la fonction *cétone*.

Caractérisation de la fonction phénol. — 1° La solution aqueuse d'améliarol se colore en violet très pâle sous l'action d'une solution diluée de perchlorure de fer.

2° L'améliarol est très soluble dans la soude, alors qu'il est peu soluble dans l'eau. Il est insoluble dans une solution de bicarbonate de sodium : ce n'est donc pas un acide organique.

3° 2 g. d'améliarol sont méthylés sous l'action de 2 cm³,5, de sulfate de méthyle additionné de 10 cm³ de soude à 15 p. 100. On chauffe à reflux pendant cinq minutes. La couche huileuse surnageante est décantée : elle est formée par le dérivé méthylé de l'améliarol devenu insoluble dans la soude par suite du blocage de la fonction phénol. Cette huile est dissoute, à froid, dans 100 cm³ d'éther de pétrole. On laisse déposer. La liqueur limpide, décantée dans un cristalliseur et soumise à l'évaporation dans un courant d'air, abandonne des cristaux incolores, en fines paillettes ou en primes très nets que l'on recueille en fractionnant. On obtient ainsi 1 g.,10 de produit tout à fait pur.

Ces cristaux présentent une odeur forte et agréable. Leur point de fusion au tube est de $+ 37^{\circ}$. Ils sont très solubles dans l'éther et l'alcool. Ils sont beaucoup moins solubles dans l'éther de pétrole et très peu solubles dans l'eau, même à chaud.

Le dosage des méthoxy a été effectué sur ce produit selon la méthode ZEISEL.

Substance	Méthoxy	
	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{10}O_2$
—	—	—
0,1807	18,31	20,66

L'améliarol ne possède donc qu'une fonction phénol libre.

4° L'améliarol est acide à la phénolphtaléine. Son acidité est très faible. Si nous essayons d'effectuer un dosage d'une quantité connue d'améliarol au moyen de soude titrée avec la phtaléine comme indicateur, nous constatons que le virage est peu net et que la coloration rose stable de la zone alcaline de la phénolphtaléine s'établit un peu avant que l'améliarol ait absorbé la quantité théorique de soude. Ceci est causé par le recul d'ionisation que subit l'améliarol sous l'influence de son sel de sodium, formé par la neutralisation.

Le caractère acide de l'améliarol est dû à ce que l'acidité faible de la fonction phénol est renforcée par un groupement électronégatif $—CO—CH^3$, comme nous le verrons tout à l'heure.

Nous avons préparé par les moyens habituels le benzoyl-améliarol (P.F. = 134° et l'acétyl-améliarol (P.F. = $53^{\circ},5$), pensant pouvoir déterminer le poids moléculaire exact de l'améliarol par saponification. Le dosage nous a montré que, en présence de phénolphtaléine, il fallait un peu moins de deux molécules de potasse pour une molécule de benzoylaméliarol ou pour une molécule d'acétyl-

améliarol. En effet, dans le cas du benzoylaméliarol, par exemple, la saponification libère une molécule d'acide benzoïque qui nécessite une molécule de potasse ; mais la saponification libère aussi une molécule d'améliarol qui neutralise un peu moins d'une molécule de potasse, comme nous l'avons vu plus haut. De sorte que la détermination du poids moléculaire de l'améliarol par saponification des esters benzoïque ou acétique n'est pas précise dans ces conditions. L'erreur commise est de 3 p. 100 environ.

Caractérisation d'une fonction cétone. 1° FORMATION D'UNE PHÉNYLHYDRAZONE. — On se sert de la solution suivante :

A. Phénylhydrazine	1 cm ³
Acide acétique.....	0 cm ³ ,5
Eau distillée.....	100 cm ³

On filtre sur papier mouillé.

Si on dissout quelques centigrammes d'améliarol dans 10 cm³ de cette solution, on constate la formation rapide de cristaux incolores en fines aiguilles. C'est la phénylhydrazone de l'améliarol. Elle fond à + 151°. Les cristaux s'altèrent très rapidement ; un séjour d'une heure à + 100° suffit à les rendre bruns. A la température ordinaire, ils s'altèrent beaucoup moins vite. Cependant, au bout de huit jours environ, ils commencent à brunir. Leur conservation est bien meilleure dans le vide ou dans un gaz inerte.

Ces cristaux sont très solubles dans l'éther et le benzène, mais ces solutions s'altèrent rapidement et ne permettent pas de recristallisation convenable. La phénylhydrazone de l'améliarol est soluble dans l'eau bouillante. Elle est très peu soluble dans l'eau froide. Nous avons pensé utiliser cette propriété pour le dosage de l'améliarol à l'état de phénylhydrazone.

Nous avons opéré de la façon suivante :

0 g.,20 à 0 g.,30 d'améliarol sont dissous à l'ébullition dans 85 cm³ de la solution A mentionnée plus haut. Le liquide est maintenu 10 minutes au bain-marie bouillant. Il est mis à la glacière. Il abandonne rapidement de très longues aiguilles. Au bout de deux heures, on filtre sur un creuset de Gooch taré ; on lave à l'eau glacée. Le creuset est maintenu dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant (environ deux jours). On pèse la phénylhydrazone de l'améliarol. Les résultats sont les suivants :

Améliarol	Phénylhydrazone	
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ N ₂ O
0,3022	0,5016	0,5027

Soit une erreur par défaut de 0,39 p. 100 due à la faible solubilité de l'hydrazone dans l'eau froide. Ce procédé permet donc de doser assez exactement l'améliarol contenu dans un liquide.

2° *Formation d'une oxime.* — 1 g. d'améliarol est chauffé pendant six heures au bain-marie bouillant avec 0 g.,50 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0 g.,30 de soude pure, 40 cm³ d'alcool à 95° et 1 g. d'oxyde de zinc. Au bout de ce temps, le liquide est refroidi, filtré et distillé dans le vide. Le résidu sec obtenu est repris par 15 cm³ d'eau bouillante, décoloré au noir animal et filtré. Par refroidissement, l'oxime cristallise. On obtient ainsi 0 g.,60 de cristaux incolores fondant à + 142°,5 au bloc Maquenne. Ces cristaux forment l'oxime de l'améliarol. Elle est peu soluble dans l'eau à + 18° — 20°. Elle est beaucoup plus soluble à l'ébullition. Elle est très soluble dans l'alcool à 95° et dans l'acétone.

3° *Formation d'une semicarbazone.* — Elle est très facile à obtenir. 1 g. d'améliarol est dissous dans 50 cm³

d'eau à chaud. On ajoute à la solution refroidie, les quantités théoriques de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. La solution cristallise très rapidement et, douze heures après, on peut recueillir 1 g.,20 d'un produit finement cristallisé, très dense.

Ces cristaux forme la semicarbazone de l'améliarol. C'est un corps azoté qui fond à $+ 207^{\circ}$ et présente l'aspect de petits prismes allongés, déchiquetés aux extrémités. Il est soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins soluble dans l'eau froide. L'alcool et l'acétone le dissolvent facilement.

Ces trois réactions sont communes aux aldéhydes et aux cétones. Les réactions suivantes excluent la présence d'une fonction aldéhyde dans l'améliarol.

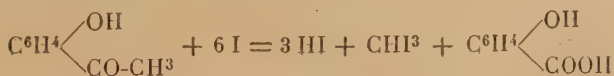
4° L'améliarol ne réduit pas l'azotate d'argent ammoniacal.

5° Il ne donne pas de combinaison bisulfite.

6° Traité par l'iodomercurate de potassium en milieu alcalin, selon la technique de MM. BOUGAULT et GROS [6], l'améliarol donne naissance à un précipité jaune. Cette réaction est fournie seulement par les cétones ; dans les mêmes conditions, les aldéhydes sont oxydées et transformées en acides.

7° Le réactif de DENIGÈS au sulfate mercurique, additionné d'un peu d'améliarol, donne, à froid et plus rapidement à chaud, un précipité blanc, amorphe.

8° L'améliarol possède un groupement $-\text{CO}-\text{CH}^3$. En effet, si on traite l'améliarol par l'iode en milieu alcalin, on observe une précipitation d'iodoforme. Un acide phénol doit se former, suivant l'équation :



Mais la réaction est beaucoup plus complexe : l'action de l'iode ne s'arrête pas à la formation d'iodoforme et cette formation n'est jamais totale dans les conditions ci-dessus.

Position relative des groupements phénol et cétone dans le noyau. — M. BOUGAULT a eu l'amabilité de nous donner un échantillon de *p.* méthoxyacétophénone préparé par lui de la façon suivante [5]. Il a d'abord préparé l'aldéhyde *p.* méthoxyhydratropique par action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur l'anéthol. La combinaison bisulfite de cette aldéhyde, oxydée par le mélange sulfochromique, donne, avec de très bons rendements, la *p.* méthoxyacétophénone. On la fait cristalliser en dissolvant le produit obtenu dans l'éther de pétrole. Par évaporation de la solution on obtient des cristaux incolores, présentant une odeur forte et agréable ; ils fondent à $+ 38^{\circ}$. L'échantillon que nous avons purifié fondait à $+ 37^{\circ}$, en même temps que le méthoxyaméliarol préparé précédemment, et en même temps aussi qu'un mélange des deux produits.

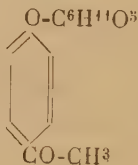
L'identité du méthoxyaméliarol avec la *p.* méthoxyacétophénone ne fait donc aucun doute.

Dans l'améliarol, les deux groupements -OH et -CO-CH³ sont donc en *para*,

L'améliarol est la *p.* hydroxyacétophénone.

Le point de fusion de ce corps est indiqué, dans la littérature, à $+ 109^{\circ}$, ce qui est exactement le point de fusion de l'améliarol.

Il s'ensuit que la formule de l'améliaroside est la suivante :



La liaison du glucose avec l'améliarol a bien lieu sur la fonction - OH de l'améliarol.

En effet :

1° L'améliaroside ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

1° La fonction cétone reste libre et nous avons pu obtenir, avec l'améliaroside des combinaisons cristallisées avec la semicarbazide, l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. Nous reviendrons sur ces combinaisons dans le Chapitre suivant.

Identité de l'améliaroside avec le picéoside (picéine) de Ch. Tanret. — On connaît un autre glucoside donnant par hydrolyse la *p.* hydroxyacétophénone ; c'est le picéoside de Ch. TANRET [18].

Ch. TANRET a extrait ce glucoside de l'*Epicea (Picea excelsa* Link)

Le picéoside se dédouble en glucose et picéol. Le picéol a été étudié par E. CHARON et D. ZAMANOS [8]. Ces auteurs l'ont identifié avec la *p.* hydroxyacétophénone préparée synthétiquement.

Ayant trouvé dans les collections du laboratoire de Physique végétale du Muséum, des échantillons importants de picéoside et de picéol préparés par Ch. TANRET, il nous a été possible de comparer les propriétés des deux glucosides et de leurs produits de dédoublement. Nous donnons dans le tableau suivant les principales propriétés physiques et chimiques qui permettent d'affirmer l'identité du picéoside et de l'améliaroside.

	Picéoside (Ch. TANRET)	Améliaroside
Point de fusion.....	+ 194°	+ 195°
Pouvoir rotatoire.....	— 84°	— 86°,50
Glucose p. 100	60,1	60,36

	Points de fusion	
	Picéol (E. CHARON)	Améliarol
Picéol et Améliarol.....	+ 109°	+ 109°
Dérivés de ces corps :		
Semicarbazide.....	+ 199°	+ 207°
Oxime.....	+ 143°	+ 142°,5
Phénylhydrazone.....	+ 148°	+ 151°
<i>p.</i> méthoxyacétophénone.....	+ 32°	+ 37°

Les différences constatées dans les points de fusion des phénylhydrazones et des dérivés méthoxylés tiennent à la difficulté d'obtenir ces produits à l'état pur.

L'identité des deux glucosides et de leurs produits d'hydrolyse est donc certaine.

Conclusions. — Les recherches que nous venons d'exposer permettent d'affirmer l'identité de l'améliarol avec la *p.* hydroxyacétophénone.

L'améliaroside est donc le glucoside β de la *p.* hydroxyacétophénone.

L'améliaroside est identique à la picéine, glucoside découvert par Ch. TANRET dans le *Picea excelsa* Link. On doit conserver à ce glucoside le nom sous lequel il a été décrit pour la première fois, *picéine*, que nous transformerons en *picéoside*, pour nous conformer aux décisions de l'Union Internationale de la Chimie (Copenhague, 1924).

CHAPITRE II.

Sur quelques glucosides azotés dérivés du picéoside [16].

Le picéoside possède une fonction cétone libre. Nous avons préparé avec ce glucoside quelques dérivés caractéristiques de la fonction cétone : la phénylhydrazone, l'oxime et la semicarbazone du picéoside.

Phénylhydrazone du picéoside.

Préparation. — 1 g. de picéoside est dissous dans 10 cm³ d'eau à chaud ; on y ajoute 50 cm³ de la solution suivante préparée extemporanément et filtrée sur un filtre mouillé :

Phénylhydrazine récemment distillée..	1 cm ³
Acide acétique.....	0 cm ³ ,5
Eau distillée.....	100 cm ³

On chauffe la solution obtenue jusqu'à l'ébullition : on porte ensuite à la glacière. Rapidement, il se dépose de nombreux petits cristaux très denses, mâclés. Après trois heures de repos, on recueille sur un filtre de Büchner les cristaux formés ; ils sont lavés avec un peu d'eau glacée. Les cristaux sont ensuite séchés dans le vide.

1 g. de picéoside a donné 1 g.,20 de produit pur et sec.

Propriétés. — La phénylhydrazone du picéoside forme une poudre blanc crème, microcristalline.

Elle est hydratée : chauffée à $+ 50^{\circ}$ dans l'appareil de M. BOUILLOT, elle perd rapidement 2 p. 100 d'eau.

Maintenue à $+ 100^{\circ}$ pendant une heure, la phénylhydrazone s'altère et devient complètement brune.

Elle fond nettement à $+ 185^{\circ}$ au bloc Maquenne.

Elle est lévogyre. Etant donné sa faible solubilité, son pouvoir rotatoire ne peut pas être déterminé en solution aqueuse. On a mesuré le pouvoir rotatoire en dissolvant 0 g., 1571 de produit anhydre dans 20 cm³ d'alcool à 95° . On complète ensuite à 50 cm³ avec de l'eau.

Dans ces conditions, le pouvoir rotatoire pour le produit anhydre est de :

$$\alpha_D = -63^{\circ},65 \text{ (} p = 0 \text{ g., } 1571 \text{ ; } \rho = 50 \text{ ; } l = 5 \text{ ; } \alpha = -1^{\circ} \text{)}.$$

Le même liquide a été examiné dans la raie jaune du polarimètre à vapeur de mercure :

$$\alpha_{5789} = -64^{\circ},29 \text{ (} \alpha = -1^{\circ},01 \text{)}.$$

Dans le vert du même polarimètre :

$$\alpha_{5461} = -82^{\circ},75 \text{ (} \alpha = -1^{\circ},30 \text{)}.$$

La phénylhydrazone du picéoside est assez soluble dans l'eau bouillante. La solution refroidie, laisse déposer des cristaux bruns de phénylhydrazone du picéoside altérée.

Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther.

Propriétés chimiques. — C'est un corps azoté.

On a effectué la combustion sur le produit anhydre.

Substance : 0,2188	H ₂ O = 0,1375
	CO ₂ = 0,4951
	Calculé
	C ²⁰ H ²⁴ O ⁶ N ²
	Trouvé
H	6,47
C	61,71
	6,18
	61,85

Le produit obtenu répond donc à la formule $C^{20}H^{24}O^6N^2$.

La phénylhydrazone est hydrolysée par l'acide sulfurique dilué à chaud ou par l'émulsine.

Hydrolyse sulfurique. — On a fait l'hydrolyse de 0 g.,2918 de phénylhydrazone hydratée par 20 cm³ d'acide sulfurique à 5 p. 100 pendant deux heures au bain-marie bouillant. Au bout de ce temps, on observe un abondant précipité noir : la liqueur est devenue rouge foncé et les observations polarimétriques ne peuvent se faire qu'au tube de 0 dm.,5. On filtre. La rotation passe à droite et il se forme du sucre réducteur.

$\alpha = + 40'$. Sucre réducteur formé pour 100 cm³ de liquide = 0 g.,524.

Si nous calculons la déviation et le sucre réducteur en nous basant sur la formule $C^{20}H^{24}O^6N^2$, en admettant que le sucre formé soit du glucose, on trouve :

$\alpha = + 42'$, et sucre réducteur pour 100 cm³ = 0 g.,663.

Pour compléter l'hydrolyse, on chauffe encore deux heures au bain-marie bouillant. La liqueur laisse déposer à nouveau un produit brun. On filtre. La rotation et le sucre réducteur diminuent.

L'acide sulfurique non seulement effectue l'hydrolyse du glucoside, mais, de plus, décompose la phénylhydrazone du picéol. La phénylhydrazine formée réagit sur le glucose, ce qui expliquerait la diminution marquée du sucre réducteur.

Hydrolyse par l'émulsine. -- Dans un flacon, mettons 0 g.,1257 de phénylhydrazone, 20 cm³ d'eau, 0 g.,10 d'émulsine et 2 gouttes d'éther comme antiseptique. Portons le tout à l'étuve à + 50° pendant 10 jours. Au bout de ce temps, il s'est formé un abondant précipité brun mêlé à l'émulsine. Déséquons au sous-acétate de plomb. Le liquide est devenu dextrogyre : $\alpha = + 18'$ pour $l = 2$,

La théorie pour $C^{20}H^{24}O^6N^2$ est $\alpha = + 18'$. Le liquide est devenu réducteur et le dosage du sucre par la méthode de M. G. BERTRAND a donné 0 g.,290 de glucose p. 100 cm^3 . La théorie pour $C^{20}H^{24}O^6N^2$ est 0 g.,291. Si nous calculons le pouvoir rotatoire du sucre formé, nous trouvons $\alpha_D = + 51^{\circ},61$.

Par suite, la phénylhydrazone du picéoside est hydrolysée par l'émulsine en glucose et phénylhydrazone du picéol, c'est donc bien un glucoside β .

Les résultats d'hydrolyse obtenus par l'hydrolyse fermentaire, concordent mieux avec la théorie. L'hydrolyse sulfurique est accompagnée de réactions annexes qui diminuent la proportion de sucre réducteur.

Oxime du picéoside.

Préparation. — On ajoute à 5 g. de picéoside, 3 g.,50 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 2 g. de sonde, 1 g. d'oxyde de zinc et 200 cm^3 d'alcool à 95°. On chauffe pendant 6 h. au bain-marie à reflux. Au bout de ce temps, on évapore à sec dans le vide. Le résidu est repris par 50 cm^3 d'eau. Après ébullition, on ajoute du noir animal et on filtre chaud. Il se dépose rapidement de très belles aiguilles incolores. Une recristallisation dans l'eau permet d'obtenir un produit tout à fait pur. Pour 5 g. de picéoside, il a été obtenu 4 g. environ de produit pur et sec.

C'est l'oxime du picéoside.

Propriétés physiques. — Elle se présente sous forme de cristaux incolores, transparents, en forme de fuseaux. Elle cristallise anhydre et demeure inaltérée par chauffage à l'éthuve à $+ 100^{\circ}$.

Elle fond sans s'altérer à $+ 228^{\circ}$ au bloc Maquenne.

Elle est lévogyre. On a pu prendre le pouvoir rotatoire dans l'eau en opérant sur une solution diluée :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= -77^{\circ},01 \text{ (} p = 0 \text{ g.,1991 ; } \nu = 50 ; l = 5 ; \alpha = -1^{\circ},32') \\ \alpha_{3769} &= -78^{\circ},35 \text{ (} \alpha = -1^{\circ},56). \\ \alpha_{3461} &= -95^{\circ},42 \text{ (} \alpha = -1^{\circ},90).\end{aligned}$$

L'oxime du picéoside est légèrement soluble dans l'eau froide. Elle est très soluble dans l'eau bouillante : par refroidissement la solution aqueuse cristallise. Elle est soluble dans l'alcool et l'acétone.

Propriétés chimiques. — C'est un corps azoté.

L'analyse élémentaire, effectuée sur le produit anhydre a donné :

$$\text{Substance : } 0 \text{ g.,2003} \quad \text{H}_2\text{O} = 0,1160 \quad \text{CO}_2 = 0,3917.$$

	Trouvé	Calculé $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{O}^7\text{N}$
H	6,43	6,07
C	53,38	53,67

Le corps obtenu répond à la formule de l'oxime du picéoside $\text{C}^{14}\text{H}^{19}\text{O}^7\text{N}$.

L'oxime est hydrolysable par l'acide sulfurique et par l'émulsine.

Hydrolyse sulfurique. — 0 g. 4829 d'oxime du picéoside sont hydrolysés par 20 cm³ d'acide sulfurique à 5 p. 100 pendant deux heures au bain-marie bouillant. Le liquide reste limpide. On y dose le sucre réducteur et on note la déviation. On trouve :

$$\alpha = +1^{\circ}20', \text{ Sucre réducteur formé pour } 100 \text{ cm}^3 : 1 \text{ g.,858.}$$

Le mélange est porté à nouveau au bain marie bouillant pendant deux heures. On trouve :

$$\alpha = +1^{\circ}28', \text{ Sucre réducteur formé pour } 100 \text{ cm}^3 : 1 \text{ g.,793,}$$

Si nous calculons la déviation produite par la quantité de glucose théorique, nous trouvons :

$$\alpha = + 1^{\circ}27' \text{ et pour le sucre réducteur : } 1 \text{ g., } 388 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3.$$

La quantité de sucre réducteur trouvée est donc supérieure à la quantité théorique. Ici encore, l'acide sulfurique n'a pas seulement effectué l'hydrolyse du glucoside : l'oxime du picéol, formée par l'hydrolyse, a été décomposée en picéol et hydroxylamine. L'hydroxylamine est réductrice et fausse le dosage du sucre réducteur.

L'acide sulfurique hydrolyse donc nettement l'oxime du picéoside en donnant la déviation droite théorique du glucose ; mais le dosage du sucre réducteur fournit un chiffre trop élevé par suite de la formation d'hydroxylamine réductrice.

Hydrolyse par l'émulsine. — On dissout 1 g.,994 d'oxime du picéoside dans 50 cm³ d'acétone et le volume est complété à 100 cm³ avec de l'eau. La solution ainsi obtenue ne cristallise pas. Après addition de 0 g.,80 d'émulsine, on agite fréquemment.

	Rotation 1 = 2	Sucre réducteur pour 100 cm ³
Au départ	— 2°30'	non dosé
Après 1 jour.....	— 1°40'	—
— 7 —	— 40'	—
— 23 —	+ 40'	—
— 53 —	+ 1° 8'	1 g.,168

En deux mois, l'émulsine a donc hydrolysé entièrement l'oxime du picéoside. Cette hydrolyse est assez lente parce que l'émulsine est insoluble dans l'acétone à 50 p. 100. On est forcé d'employer ce milieu de façon à solubiliser le glucoside.

Si nous calculons la rotation théorique pour C¹⁴H¹⁹O⁷N, nous trouvons $\alpha = + 1^{\circ}12'$ et comme sucre réducteur

1 g., 146. Or 1 g. d'oxime du picéol réduit comme 0 g., 024 de glucose. Si nous retranchons du sucre réducteur obtenu dans l'expérience ci-dessus la réduction fournie par l'oxime du picéol (0 g., 023), nous obtenons pour l'hydrolyse par l'émulsine 1 g., 145 de sucre réducteur.

L'oxime du picéoside est donc nettement hydrolysée par l'émulsine en donnant du glucose.

Le liquide d'hydrolyse restant nous a permis d'extraire les deux produits de dédoublement : glucose et oxime du picéol.

La solution est évaporée à sec dans le vide. On dissout l'extrait obtenu dans 10 cm³ d'eau à l'ébullition, on ajoute du noir animal et on filtre. Le liquide aqueux ne tarde pas à laisser déposer des cristaux. Ces cristaux sont recueillis, lavés avec un peu d'eau et séchés. Ils fondent au bloc MAQUENNE à + 142°, 5, point de fusion de l'oxime du picéol.

Les eaux-mères de cristallisation sont distillées à sec dans le vide et reprises par 10 cm³ d'alcool absolu à chaud. L'alcool en se refroidissant abandonne des cristaux. On les recueille, on les lave à l'alcool absolu et on sèche. Ils présentent un pouvoir rotatoire de :

$$\alpha_D = + 54^{\circ}, 82 \text{ (} p = 0 \text{ g., } 0613 \text{ ; } v = 10 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 40').$$

Le sucre formé est du glucose.

Le produit étudié est le glucoside β de l'oxime du picéol.

Semicarbazone du picéoside.

Préparation.— On ajoute à 5 g. de picéoside, 2 g., 20 de chlorhydrate de semicarbazide, 1 g., 50 d'acétate de sodium et 60 cm³ d'eau. Il se forme rapidement un précipité blanc très dense. On le recueille quelques heures après, on le lave avec un peu d'eau et on sèche dans le vide. On obtient ainsi 4 g. de produit pur.

C'est la semicarbazone du picéoside.

Propriétés physiques. — La semicarbazone du picéoside est une poudre blanche. Au microscope, elle se présente sous forme de longues aiguilles réunies en branche de genêt. Chauffée dans le vide à $+ 60^\circ$ dans l'appareil de M. BOUILLOT, elle perd rapidement 3,62 p. 100 d'eau. Elle fond à $+ 220^\circ$ au bloc MAQUENNE.

Elle est lévogyre. Son pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse très diluée a été trouvé de :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= -75^\circ,12 \text{ (} p = 0 \text{ g., } 2041 \text{ ; } \nu = 50 \text{ ; } l = 5 \text{ ; } \alpha = -1^\circ 32' \text{).} \\ \alpha_{5739} &= -78^\circ,63 \text{ (} \alpha = -1^\circ,60 \text{).} \\ \alpha_{5461} &= -91^\circ,42 \text{ (} \alpha = -1^\circ,86 \text{).}\end{aligned}$$

pour le produit hydraté ; soit pour le produit anhydre :

$$\begin{aligned}\alpha_D &= -77^\circ,98. \\ \alpha_{5769} &= -81^\circ,59. \\ \alpha_{5461} &= -94^\circ,86.\end{aligned}$$

La semicarbazone du picéoside est un peu soluble dans l'eau froide. Elle est plus soluble dans l'alcool et dans l'acétone. Les solutions aqueuses saturées à chaud laissent déposer la semicarbazone par refroidissement.

Propriétés chimiques. — C'est un corps azoté. On a effectué l'analyse élémentaire sur le produit anhydre.

Substance : 0,1888 $H^2O = 0,1064$ $CO^2 = 0,3508$

	Trouvé	Calculé $C^{15}H^{21}O^7N^3$
H.....	6,26	5,91
C.....	50,67	50,70

Le corps obtenu répond donc bien à la formule $C^{15}H^{21}O^7N^3$.

La semicarbazone du picéoside est hydrolysable par l'acide sulfurique et par l'émulsine.

Hydrolyse sulfurique. — On dissout 0 g., 2821 de semicarbazone du picéoside dans 20 cm³. d'acide sulfurique à 5 p. 100. On maintient deux heures au bain-marie bouil-

lant. Le liquide se colore légèrement en rouge. La rotation passe à droite, $\alpha = + 40'$ et le sucre réducteur pour 100 cm³ de solution est de 1 g.,150.

On porte à nouveau deux heures au bain-marie bouillant. La rotation passe à + 44' et le sucre réducteur à 1 g.,208.

Si nous calculons la déviation théorique, nous obtenons + 45'. Le sucre formé est donc bien du glucose. Le sucre réducteur théorique serait de 0 g.,715. La semicarbazone du picéol est réductrice : 1 g. réduit comme 0 g.,132 de glucose.

En tenant compte de cette réduction, le sucre réducteur théorique est de 0 g.,816. La réduction de la semicarbazone ne comble pas la différence entre le chiffre théorique et le chiffre expérimental. Il faut supposer, comme dans les deux cas précédents, que l'acide sulfurique non seulement hydrolyse la fonction glucoside, mais encore coupe la semicarbazone du picéol formée dans l'hydrolyse, en picéol et semicarbazide. L'excès du sucre réducteur serait dû la semicarbazide réductrice.

Hydrolyse par l'émulsine. — On a dissous 0 g.,9650 de semicarbazone du picéoside dans 10 cm³ d'acétone où elle est très soluble. On complète à 50 cm³ avec de l'eau. On note la déviation et on ajoute 0 g.,20 d'émulsine. On agite fréquemment à la température ordinaire. On note les déviations :

	Déviations $l = 2$	Sucre réducteur p. 100 cm ³
Au départ.....	— 2°36'	
Après 1 jour....	+ 48'	
Après 6 jours...	+ 1° 4'	1 g.,013

Si l'on calcule la rotation théorique dans une telle solution, on trouve $\alpha = + 1°2'$. La déviation obtenue est donc bien celle du glucose. Si nous calculons le sucre réducteur théorique, nous trouvons 0 g.,978. En y ajoutant

la réduction due à la semicarbazone du picéol (0 g.,139), on obtient un chiffre de 1 g.,117, voisin du chiffre expérimental, 1 g.,013. Le sucre formé par l'hydrolyse est donc du glucose et le corps étudié est un glucoside β .

Nous avons pu extraire les deux produits de dédoublement ; pour cela, le reste de la solution est évaporé à sec dans le vide, dissous dans 10 cm³ d'eau bouillante, additionné de noir animal et filtré. Par refroidissement, des cristaux se déposent. On les recueille, on les lave à l'eau, on les sèche. Ils fondent à + 207°, point de fusion de la semicarbazone du picéol.

Les eaux-mères, évaporées à sec dans le vide, sont reprises par 10 cm³ d'alcool absolu. Il se forme rapidement des cristaux. On les recueille, on les sèche. Ils présentent un pouvoir rotatoire de :

$$\alpha_D = + 51^{\circ},22 \text{ (} p = 0 \text{ g.,08 ; } v = 6 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 1^{\circ},22 \text{)}.$$

Le sucre ainsi formé est du glucose.

L'émulsine a donc dédoublé la semicarbazone du picéoside en glucose et semicarbazone du picéol.

La semicarbazone du picéoside est le glucoside β de la semicarbazone du picéol.

Conclusions.

Nous avons préparé et étudié trois glucosides azotés dérivés du picéoside : la phénylhydrazone, l'oxime et la semicarbazone. Ces trois glucosides sont lévogyres comme le picéoside. Ils sont tous hydrolysables par l'émulsine en donnant du glucose, et, en outre, de la phénylhydrazone, de l'oxime ou de la semicarbazone du picéol. Ils rentrent donc dans la classe des glucosides β , tous hydrolysables par l'émulsine.

L'acide sulfurique dilué hydrolyse aussi ces glucosides en donnant du glucose ; mais il décompose le produit de dédoublement non glucidique en donnant du picéol et, en outre, du sulfate de phénylhydrazine, d'hydroxylamine ou de semicarbazide.

CHAPITRE III.

Sur l'hexacosanol, nouvel alcool de la série grasse, en C²⁶ retiré de l'écorce de l'Amélanchier [17].

Au cours du traitement de l'écorce d'Amélanchier, fraîche ou sèche, par l'alcool bouillant, dans le but d'en extraire le picéoside, nous avons remarqué que les liquides alcooliques laissent déposer par refroidissement, un précipité floconneux assez abondant.

Ce précipité, recueilli, a l'apparence d'une matière grasse ou cireuse. Sa constitution est assez complexe. Nous avons réussi à en extraire, après saponification, un alcool de poids moléculaire élevé et à caractériser la présence d'un stérol.

Obtention de la matière lipidique de l'écorce d'Amélanchier.

Le traitement sommaire indiqué ci-dessus ne permet pas d'obtenir la totalité de cette cire qui reste en partie fixée sur l'écorce. Pour l'extraire, nous avons suivi le procédé suivant.

L'écorce d'Amélanchier est séchée à l'étuve à + 50°. On la pulvérise finement. On épuise la poudre par 5 fois son poids d'alcool à 60° à l'ébullition. On laisse refroidir pendant un jour. On exprime. On effectue un autre épuise-

ment dans les mêmes conditions. Les solutions alcooliques ne renferment que très peu de lipides, peu solubles à froid dans l'alcool faible. C'est le marc qui renferme la presque totalité des lipides.

On peut aussi effectuer une lixiviation rapide sur la poudre d'Amélanchier avec de l'alcool à 60°. Le marc renferme presque tous les lipides.

Pour extraire les lipides, on épuise le marc à l'ébullition par 5 fois son poids d'alcool à 95°. On exprime à chaud. Les lipides de l'Amélanchier sont très solubles à chaud dans ce solvant. On distille l'alcool et on reprend le résidu par 20 fois son poids d'eau bouillante. On agite fortement. La masse lipoïdique est ainsi privée de la petite quantité de produits solubles dans l'eau qu'elle pouvait renfermer. Elle forme un gâteau par refroidissement. On recueille ce gâteau, on le concasse et on le sèche à l'étuve à + 50° pendant plusieurs jours.

Les solutions alcooliques provenant du premier épuisement alcoolique de la poudre d'Amélanchier, soit à chaud, soit par lixiviation, renferment une certaine quantité de lipides. Pour les extraire, on distille l'alcool au bain-marie et on épuise par l'éther la solution aqueuse en résultant. Les premiers épuisements sont colorés en vert par la chlorophylle : ensuite ils deviennent d'un beau jaune d'or. Il faut répéter les épuisements pendant très longtemps pour obtenir une solution éthérée incolore. L'éther est distillé et l'extract résiduel est joint à la matière lipoïdique obtenue plus haut.

On obtient ainsi 110 g. de matière lipoïdique en partant de 3 kg. d'écorce sèche.

Le produit obtenu est pulvérisé : il forme alors une poudre verte, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool faible à froid. L'alcool à 65° la dissout à chaud en donnant une solution verte, limpide, se troublant par refroidissement,

C'est en partant de ce produit que nous avons isolé l'hexacosanol et caractérisé un phytostérol.

Nous avons utilisé dans l'étude qui va suivre les modes opératoires que MM. GASCARD [10] et DAMOY [9] ont employés dans l'étude des constituants de la cire d'abeille (hydrocarbures, alcools et acides).

Saponification.

110 g. de matière lipoidique sont chauffés à reflux pendant trois heures avec 300 cm³ d'alcool à 95° contenant 6 p. 100 de potasse caustique et 625 cm³ de benzène. On ajoute alors 1.200 cm³ d'eau distillée chauffée à + 70°. On agite fortement et on laisse déposer. Le liquide se sépare en deux couches. Quand la séparation est faite, la couche aqueuse inférieure est siphonnée à la trompe. La liqueur benzénique est lavée avec une nouvelle quantité d'eau chaude. On siphonne à nouveau après repos. La solution benzénique est desséchée avec du chlorure de calcium puis filtrée. La solution aqueuse est distillée à sec. On obtient 32 g. de résidu jaune d'or qui se prend en une masse de cristaux par refroidissement.

Séparation des constituants.

Le résidu ainsi obtenu donne la réaction des stérols à l'anhydride acétique alors que la matière lipoidique primitive ne la donnait pas. Nous avons pu en isoler à l'état pur l'hexacosanol, alcool de formule C²⁶H⁵⁴O.

Pour cela le résidu est repris par deux litres d'éther acétique hydraté à l'ébullition. On ajoute du noir animal et on filtre. La solution est un peu jaune et, par refroidissement, elle laisse déposer un produit blanc qui est

recueilli sur un filtre de BUCHNER. Onessore modérément et on sèche à l'étuve à $+ 30^{\circ}$. Il a été obtenu 8 g. de produit sec. Il fond à $+ 75^{\circ},2$. Ce produit n'est pas tout à fait pur. On le fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther acétique hydraté où il est très soluble à chaud et peu à froid. On termine la purification en fractionnant une solution du corps dans l'éther acétique hydraté pendant le refroidissement. La portion de tête fond à $+ 77^{\circ},5$, les portions de queue à $+ 76^{\circ},8$ (corr.). Une nouvelle cristallisation de la portion de tête n'élève pas le point de fusion. Le corps ainsi obtenu est l'hexacosanol pur. L'éther acétique hydraté est le seul dissolvant qui permette une bonne cristallisation et qui conduise rapidement à l'obtention d'un produit pur, les autres solvants, alcool à 95° , acétone anhydre ou hydratée, éther, benzène, donnent des produits légèrement colorés en jaune alors que l'éther acétique permet d'obtenir un produit parfaitement blanc, ne donnant plus la réaction des stérols.

Les solutions mères d'éther acétique sont évaporées à sec en vue de l'obtention du phytostérol.

Nous avons repris cette étude sur un plan nouveau, pour essayer d'extraire le phytostérol et les acides gras, en opérant sur de grandes quantités d'écorce sèche pulvérisée (10 kg.). Un accident survenu au cours des opérations a interrompu brusquement ces recherches que nous comptons reprendre par la suite.

L'Hexacosanol $C^{26}H^{54}O$.

C'est un corps blanc, cristallisé, fondant à $+ 77^{\circ},5$ (corr.). Il est insoluble dans l'eau, même à chaud; et dans la plupart des solvants organiques froids. A chaud, il est très soluble dans l'alcool fort, l'éther, le benzène, l'éther de pétrole, l'acétone et l'éther acétique hydraté ou anhydre,

Ces solutions déposent par refroidissement la presque totalité de l'hexacosanol dissous. L'hexacosanol, chauffé + 100° dans le vide, fond sans s'altérer et sans perdre de poids.

On a effectué l'analyse élémentaire sur le produit pur :

I. Poids de substance : 0 g.,1214	CO ² =0,3614	C=81,189 p. 100
	H ² O=0,1563	H=14,30 —
II. Poids de substance : 0 g.,1612	CO ² =0,4784	C=80,98 —
	H ² O=0,2108	H=14,52 —

On a essayé de déterminer le poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique anhydre. Cette détermination est impossible, l'hexacosanol étant très peu soluble à froid dans ce solvant.

Nous avons déterminé avec précision le poids moléculaire du corps obtenu de plusieurs façons : toutes les méthodes employées permettent de conclure à la formule C²⁶H⁵⁴O.

1° *Formation de l'ester acétique de l'hexacosanol.* —

On fait bouillir, pendant une heure, 3 g. d'hexacosanol avec 10 cm³ d'anhydride acétique. On verse le liquide obtenu dans 200 cm³ d'eau chaude. Il se forme des gouttelettes huileuses qui se rassemblent et forment par refroidissement un gâteau à la surface de la solution aqueuse. Ce gâteau est recueilli, lavé à l'eau froide et purifié plusieurs fois par dissolution dans l'alcool à 95° chaud. Par refroidissement de la solution alcoolique, l'ester acétique de l'hexacosanol se dépose. On le recueille sur un filtre de Büchner et on le sèche à l'étuve. La saponification de cet ester acétique est réalisée en faisant bouillir, pendant une heure, 1 g. environ de produit avec un excès de solution titrée de potasse alcoolique. On titre par retour avec l'acide sulfurique en présence de phénolphthaléine à chaud.

	I	II
Poids du corps	1 g.,2970	1 g.,0763
Poids moléculaire.....	384	386,9

Le poids moléculaire théorique de l'hexacosanol $C^{26}H^{54}O$ est de 382, celui de l'heptacosanol est de 396. Le poids moléculaire trouvé par saponification concorde assez bien avec $C^{26}H^{54}O$.

2° Formation du dérivé iodé de l'hexacosanol $C^{26}H^{53}I$. — 1 g. d'hexacosanol est additionné de 0 g.,517 d'iode et de 0 g.,0418 de phosphore blanc en solution titrée dans le sulfure de carbone. On opère dans un matras. On chauffe au bain-marie pour évaporer le sulfure de carbone, puis au bain de chlorure de calcium à + 110°-120° pendant quatre heures.

Au bout de ce temps, la transformation de l'alcool en iodure est complète. On reprend par l'eau bouillante. On filtre. On recueille le précipité resté sur le filtre. On le dissout dans 30 cm³ d'alcool à 95° bouillant. Il se forme, par refroidissement, un abondant dépôt, recueilli et purifié de la même façon plusieurs fois. On obtient ainsi 0 g.,50 de produit pur. On y dose l'iode par la méthode de BAUBIGNY et CHAVANNE. Le composé iodé est détruit par le mélange sulfochromique en présence de nitrate d'argent. On pèse l'iodure d'argent formé.

	I	II
Poids de substance.....	0 g.,1915	0 g.,2349
Poids d'iodure d'argent....	0 g.,0906	0 g.,1096
Iode p. 100	25,63	25,32
	$C^{25}H^{51}I$	$C^{26}H^{53}I$
Iode p. 100	25,569	25,813
		$C^{27}H^{55}I$
		25,098

Les dosages concordent avec la formule $C^{26}H^{53}I$.

3° Formation de l'acide dérivé de l'hexacosanol. — 2 g. d'hexacosanol sont dissous dans 8 cm³ de benzène et versés dans 50 cm³ d'acide acétique bouillant renfermant 1 g.,25 de bichromate de potasse. Le benzène s'évapore et la solution devient verte. On maintient l'ébullition pendant

un quart d'heure et on verse la solution acétique chaude dans 100 cm³ d'eau bouillante. Il se sépare des gouttelettes huileuses qui viennent se solidifier à la surface par refroidissement. On recueille le gâteau. C'est une masse blanc verdâtre : elle est formée par de l'acide hexacosanique renfermant un peu de sel de chrome. Le précipité séché est dissous dans 30 cm³ de benzène chaud et agité dans une ampoule à décantation plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique pur qui s'empare de la plus grande partie du sel de chrome. On termine par lavage à l'eau chaude. La solution benzénique de l'acide ainsi purifié est évaporée à sec. On obtient ainsi une masse blanche pesant 1 g.,85. Elle est formée par de l'acide hexacosanique pur. On dissout la totalité dans 25 cm³ d'alcool à 95° chaud et on titre l'acidité libre avec de la potasse alcoolique titrée en présence de phtaléine à chaud. Il se forme le sel de potasse de l'acide hexacosanique. Le virage est net, mais la coloration rose obtenue disparaît. On la rétablit par addition de potasse plusieurs fois jusqu'à obtention d'une teinte stable pendant 24 heures et à chaud. Le poids moléculaire trouvé au moyen du dosage est de 391 alors que le poids moléculaire de l'acide hexacosanique est de 396.

4° *Formation de l'hexacosanate d'argent.* — La solution alcoolique d'hexacosanate de potasse obtenue ci-dessus est évaporée à sec. On dissout à chaud le résidu dans 130 cm³ d'eau. On obtient une solution qui reste limpide par refroidissement. On ajoute à 60 cm³ de cette solution, une solution de nitrate d'argent à 20 p. 100. Il se forme un liquide laiteux, puis, avec un léger excès de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc très dense d'hexacosanate d'argent que l'on recueille et que l'on sèche à l'étuve à + 50°, à l'abri de la lumière directe. On y dose l'argent par incinération.

	I	II
Poids du corps.....	0 g.,2175	0 g.,4536
Poids d'argent.....	0 g.,0461	0 g.,0964
Poids moléculaire.....	504,8	508,1

Le poids moléculaire théorique de l'hexacosanate d'argent est de 503.

Nous rappelons, dans le tableau suivant, les résultats trouvés :

Déterminations	Résultat avec le corps examiné	Théorie pour		
		C ²⁵	C ²⁶	C ²⁷
C. pour 100.....	81,06	81,56	81,67	81,82
H. pour 100.....	14,41	14,13	14,136	14,141
Poids moléculaire obtenu par :				
Saponification de l'éther....	385,4	368	382	396
Dosage de l'iode dans l'iodure	499	478	492	506
Dosage de l'acidité de l'acide hexacosanique.....	391	382	396	410
Dosage de l'argent dans l'hexacosanate d'argent...	506,4	489	503	517
Point de fusion de l'alcool.	77,5	75		80

Ces résultats permettent de conclure à la présence de l'hexacosanol dans l'écorce d'Amélanchier. Il s'y trouve probablement à l'état combiné sous forme d'ester d'un acide gras qui n'a pas été obtenu à l'état pur.

C'est la première fois que cet alcool est rencontré dans un végétal.

TROISIÈME PARTIE.

Variations dans la composition des rameaux frais de l'Amélanchier au cours de la végétation d'une année [4].

L'Amélanchier contient, entre autres principes immédiats, un glucoside hydrolysable par l'émulsine, le picéoside, que nous avons isolé de l'écorce de la plante et dont nous avons indiqué les principales propriétés.

Nous allons étudier les variations quantitatives de ce glucoside au cours de la végétation. Nous effectuerons des recherches analogues sur les glucides qui accompagnent le picéoside. On peut diviser ces glucides en deux groupes : les sucres réducteurs et les sucres hydrolysables par l'invertine.

Ces derniers existent, dans les rameaux frais, en quantités importantes et possèdent un indice de réduction enzymolytique voisin de celui du saccharose. Les indices de réductions enzymolytiques observés au cours des diverses périodes de la végétation montrent des variations quantitatives considérables. C'est ainsi qu'au mois de juillet l'indice de réduction est de 2.780 ; il est de 2.540 en juin, 1.050 en août. Pendant cette période, il est vraisemblable qu'il doit exister, dans les rameaux frais, à côté du saccharose, un autre sucre hydrolysable par

l'invertine, à indice de réduction très élevé et encore inconnu. A cause de la présence de ce sucre, on n'a pas évalué le sucre hydrolysable par l'invertine en saccharose ; on s'est contenté, sans préjuger de sa nature exacte, d'apprécier la quantité du sucre réducteur formé par l'action de l'invertine.

Le dosage du picéoside a été effectué par hydrolyse au moyen de l'émulsine. Les indices de réduction enzymologique varient de 346 en janvier à 218 en décembre. Aux mois d'avril, mai, juin, septembre, novembre et décembre, ils sont assez rapprochés de l'indice du picéoside, 232. Mais aux autres mois, ils sont nettement supérieurs. Il existerait donc, à ces époques, à côté du picéoside, un autre glucoside hydrolysable par l'émulsine, hétéro-glucoside comme le picéoside lui-même, ou hologlucoside provenant de l'hydrolyse partielle par la sucrase d'un holoside plus condensé.

Pour cette raison, la quantité de picéoside a été évaluée en se basant sur le changement de rotation vers la droite produit par l'émulsine. Un changement de rotation de 1° correspond à 0 g.,420 de picéoside.

Préparation des liquides.

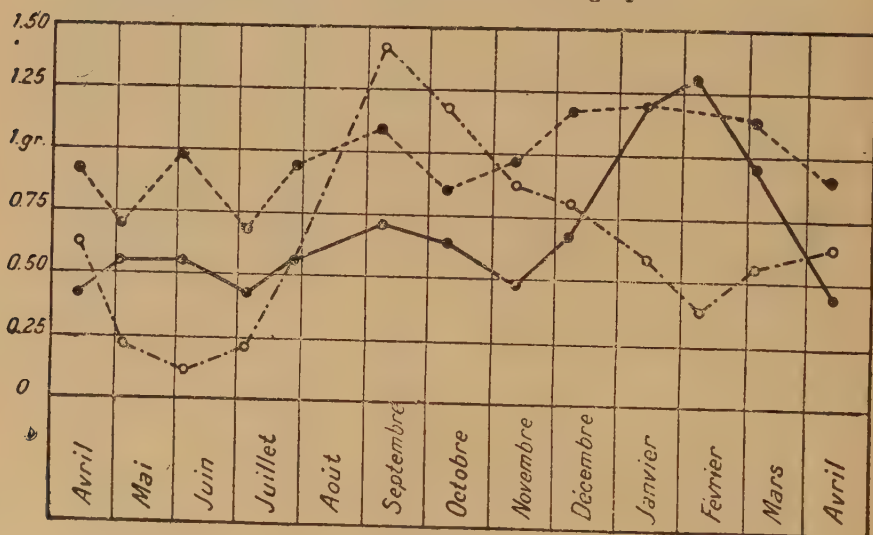
Les rameaux frais d'Amélanchier, expédiés tous les mois de Briançon, sont, dès leur arrivée au laboratoire, séparés en deux lots. Le premier lot est mis à sécher à l'étuve à + 30° et le second est traité par l'alcool bouillant. La solution alcoolique, filtrée, est distillée à sec et le résidu est repris par l'eau toluénée, de façon à obtenir une solution dont 100 cm³ représentent 100 g. de rameaux frais. Sur ce liquide on fait agir successivement l'invertine et et l'émulsine, suivant la méthode biochimique, classique, de BOURQUELOT.

Rameaux frais.

Date de traitement	13 avril	4 mai	4 juin	3 juillet	25 juillet	10 sept.	10 octobre	14 novemb.	11 decemb.	13 janvier	7 février	6 mars
Matière sèche p. cent.....	70	60	60	70	75	81	73	72	68	68	66	78
<i>Déviatiou</i>												
Initiale.....	- 35'	- 20'	- 202'	- 106'	- 1'15'	- 30'	- 13'	- 26'	- 48'	- 1'36'	8'	- 101'
Après invertine.....	- 1'41'	- 2'19'	- 205'	- 101'	- 1'43'	- 2'39'	- 203'	- 1'58'	- 203'	- 2'25'	- 31'	- 203'
Après émulsionne.....	+ 13'	- 38'	+ 14'	+ 31'	+ 31'	- 2'	- 2'	- 17'	+ 44'	+ 26'	+ 48'	+ 44'
<i>Sucre</i>												
Initial.....	0,442	0,534	0,538	0,443	0,535	0,698	0,583	0,481	0,664	1,163	1,294	0,928
Après invertine.....	1,063	0,781	0,665	0,674	1,019	2,096	1,758	1,353	1,462	1,715	1,676	1,479
Après émulsionne.....	1,581	1,211	1,239	1,112	1,711	2,677	2,430	1,889	2,068	2,633	2,043	2,373
<i>Par invertine</i>												
Recul.....	106'	19'	3'	5'	27'	29'	1053'	1032'	1045'	48'	39'	102'
Sucre.....	0,621	0,247	0,127	0,231	0,484	1,397	1,175	0,872	0,787	0,552	0,382	0,551
Indice.....	564	780	2,540	2,780	1,050	649	623	569	630	683	581	536
<i>Par émulsionne</i>												
Retour.....	1054'	1044'	2049'	1033'	207'	2037'	2015'	201'	2046'	2051'	1019'	2047'
Sucre.....	0,418	0,430	0,574	0,468	0,692	0,581	0,672	0,536	0,607	0,917	0,371	0,893
Indice.....	219	255	248	301	326	227	334	238	218	346	282	321
Pécieside calculé par le retour de déviation dû à l'émulsionne .	0,898	0,707	0,973	0,651	0,889	1,099	0,847	0,945	1,162	1,197	0,553	1,169

Les résultats des 12 essais effectués ont été réunis en Tableau. Les courbes permettent d'interpréter plus facilement les résultats obtenus. On a fait partir le tableau et les courbes du mois d'avril, reprise de la végétation de l'Amélanchier dans la région de Briançon (1.350 mètres d'altitude).

Les résultats ci-dessous sont rapportés à la matière fraîche. En rapportant à la matière sèche les courbes sont décalées, mais l'allure générale ne change pas.



COURBES.

- I. — Variations du sucre réducteur initial
- II. — Variations du sucre réducteur formé par l'invertine
- III. — Variations du picéoside.

Examinons successivement les résultats obtenus :

Variations du sucre réducteur initial.

On peut considérer trois périodes différentes :

Le sucre réducteur initial reste à peu près constant du mois d'avril au mois de décembre, la plus forte quantité

étant de 0 g.,698 en septembre et la plus faible, de 0 g.,442 en avril, la moyenne étant de 0 g., 546.

Au milieu de novembre, on constate une montée régulière de 0 g.,481 à 1 g.,294 au début de février.

Puis, pendant les mois de février et mars, la quantité de sucre réducteur initial baisse rapidement de près des deux tiers, pour atteindre 0 g.,442 le 13 avril.

Examinons si ces variations sont en rapport avec celles du sucre réducteur formé par l'invertine.

Variation du sucre réducteur formé par l'invertine.

Nous avons signalé les variations considérables dans l'indice de réduction enzymolytique ; l'indice est très élevé pendant les mois de juin et juillet. Pendant les autres mois, il oscille autour de l'indice de réduction théorique du saccharose, 604. Le glucide à indice de réduction élevé n'existerait donc que pendant les mois de juin et juillet.

On distingue dans la courbe deux maxima, l'un au mois d'avril, avec 0 g.,621 et l'autre, bien plus élevé, au mois de septembre, avec 1 g.,397.

A partir du mois d'avril, au moment de la reprise de la végétation, la plante utilise les sucres hydrolysables par l'invertine, et cela, jusqu'au mois de juin, où elle n'en contient plus que 0 g.,127 pour 100 g.

Les feuilles d'Amélanchier n'apparaissant qu'au mois de mai, ce n'est qu'à cette époque que la plante peut effectuer la synthèse de nouveaux glucides. Les glucides hydrolysables par l'invertine n'augmentent qu'à partir du mois de juin. Cette augmentation se poursuit jusqu'au milieu de septembre environ.

A cette époque, les feuilles d'Amélanchier se flétrissent l'assimilation chlorophyllienne diminue progressivement

et l'on constate une diminution corrélative des glucides hydrolysables par l'invertine, dont la teneur passe de 1 g.,397, le 10 septembre, à 0 g.,382, le 7 février.

A partir du mois de novembre, les sucres réducteurs augmentent alors que les sucres hydrolysables par l'invertine diminuent, ce qui pourrait tenir à une simple hydrolyse de ces derniers en leurs constituants.

Il y a, à partir de février, une légère augmentation des glucides hydrolysables par l'invertine et une diminution très forte des sucres réducteurs qui passent de 1 g.,294 à 0 g.,442 en avril. Il est possible que pendant cette période en dehors de l'utilisation des sucres réducteurs par la plante, utilisation due à la reprise de la végétation, il se produise une légère synthèse du saccharose aux dépens de ces mêmes sucres réducteurs.

Variations du picéoside.

Les indices de réduction enzymolytique varient de 346 à 218, la moyenne étant de 257, chiffre un peu supérieur à l'indice de réduction du picéoside, 232.

En examinant la courbe représentant les résultats obtenus, on voit que, du mois d'avril au mois d'octobre, la teneur en picéoside varie d'un mois à l'autre, sans qu'il soit possible de trouver une interprétation plausible de ces variations mensuelles qui débutent par une teneur de 0 g.,898, le 13 avril, pour aboutir à 0 g.,847 le 10 octobre.

A partir du 10 octobre, l'allure de la courbe devient plus régulière. La teneur en picéoside augmente jusqu'au 11 décembre où elle atteint 1 g.,162.

Le résultat observé le 7 février est trop faible par suite d'une erreur expérimentale : en effet l'écorce de ces rameaux soumise à l'essai biochimique renferme la même quantité de glucoside qu'en mars. Nous supprimons donc

dans la courbe le résultat du 7 février. On voit que la teneur en picéoside reste constante jusqu'au 7 mars : elle diminue ensuite.

Il y aurait donc, à la fin de la végétation, accumulation du picéoside dans les rameaux. Ce principe resterait inemployé pendant l'hiver et la plante l'utiliserait dès le début de mars jusqu'au début de mai, au moment de la reprise d'activité végétative.

A partir du mois de mai, on assiste à des variations inexplicables déjà signalées.

*
* *

Nous avons effectué les mêmes essais pendant la végétation sur l'écorce : nous avons vu dans la première partie de ce travail que l'écorce contient la presque totalité des principes glucidiques : le bois n'en renferme presque pas. Aussi, n'est-il pas étonnant que nous ayons obtenu avec l'écorce des résultats tout à fait parallèles à ceux que nous venons de signaler.

Nous avons donné, dans la Première Partie, les résultats de l'essai biochimique des feuilles en septembre. Nous avons fait de nombreux essais de feuilles fraîches ou sèches.

Ces résultats sont difficiles à interpréter; en effet, les feuilles arrivent au laboratoire plus ou moins desséchées. De plus, la feuille est un organe dont la composition varie du matin au soir et il est difficile de suivre ses variations si on n'opère pas sur place.

Conclusions.

Le sucre réducteur initial reste à peu près constant du mois d'avril au mois de décembre. Il augmente ensuite jusqu'en février et diminue du mois de février au mois d'avril.

Les sucres hydrolysables par l'invertine diminuent à la reprise de la végétation, d'avril, jusqu'en juin. Ils augmentent de juin à septembre, au moment où l'assimilation chlorophyllienne est la plus active. Ils diminuent ensuite jusqu'en février. A cette époque, leur teneur croît de nouveau, alors que le sucre réducteur diminue ce qui permet de penser à une synthèse aux dépens de ce dernier.

Le picéoside subit, du mois de mai au mois d'octobre, des variations assez fortes pour lesquelles nous ne pouvons présenter d'interprétation plausible.

Il augmente du mois d'octobre au mois de décembre, puis reste stable jusqu'au mois de mars. Il diminue ensuite jusqu'au mois de mai.

L'utilisation des matières de réserve, qui indique la reprise de la végétation, a lieu, dans les rameaux de l'Amélanchiër, à des époques différentes :

Dès le début de février, on assiste à une diminution rapide des sucres réducteurs, suivie, au début de mars, d'une diminution moins prononcée du picéoside.

En février et mars, les sucres hydrolysables par l'invertine augmentent légèrement et ils ne commencent à être utilisés qu'à partir du milieu d'avril.

CONCLUSIONS.

I. — La méthode biochimique à l'invertine et à l'émulsine a été appliquée à l'étude des glucides des différents organes de l'Amélanchier.

Dans les *rameaux*, frais ou secs, elle indique la présence d'un holoside hydrolysable par l'invertine et d'un hétéroside non cyanogénétique, hydrolysable par l'émulsine. Ces deux principes sont localisés dans l'écorce et ne sont pas altérés par la dessiccation.

Dans les *racines* de l'Amélanchier, l'essai biochimique démontre l'existence d'un hétéroside semblable à celui des rameaux.

Nous n'avons décelé l'acide cyanhydrique, après hydrolyse par l'émulsine, que dans les *bourgeons* et les très jeunes feuilles. Les quantités trouvées sont d'ailleurs très faibles, puisque les bourgeons n'en renferment que 0,006 p. 100.

Les *feuilles* entièrement formées ne renferment plus d'acide cyanhydrique. Elles ont une composition très variable et renferment une assez grande quantité de principes hydrolysables par l'invertine et par l'émulsine.

Les *baies* à complète maturité ne renferment que du sucre interverti. L'action de l'invertine est très faible et celle de l'émulsine est nulle.

II. — L'holoside hydrolysable par l'invertine, existant dans les rameaux, a été extrait à l'état pur : c'est du *saccharose*.

L'hétéroside a été obtenu à l'état pur et cristallisé en partant, soit des rameaux frais, soit de l'écorce, soit des racines, après fixation des matières tanniques par la ma-

gnésie ou précipitation par le sous acétate de plomb. Ce glucoside, appelé provisoirement *améliaroside*, pour rappeler son origine, cristallise en prismes. Il est hydraté et le pouvoir rotatoire du produit anhydre pris en solution aqueuse, est de $\alpha_D = -86^\circ,60$.

Il est légèrement réducteur. Il est hydrolysé à $+100^\circ$ par l'acide sulfurique à 3 p. 100 en donnant 60,43 p. 100 de glucose et un produit non glucidique, cristallisé en prismes hexagonaux, l'*améliarol*. L'indice de réduction est de 229.

Hydrolysé par l'émulsine, il fournit 60,30 p. 100 de glucose qui a été obtenu à l'état cristallisé et le même produit non glucidique, l'*améliarol*.

L'indice de réduction enzymolytique est de 232.

L'indice de réduction théorique est de 232. Il est obtenu en se basant sur le pouvoir rotatoire du glucoside, son pouvoir réducteur et sa teneur en glucose.

L'*améliarol* a été identifié à la *p. hydroxyacétophénone*. Les propriétés des dérivés de l'*améliarol* et des dérivés de la *p. hydroxyacétophénone* sont identiques.

Le glucoside extrait de l'Amélanchier est donc le *glucoside* β de la *p. hydroxyacétophénone*. Or ce glucoside β a été découvert par Ch. TANRET dans le *Picea excelsa* Link. : c'est le *picéoside*.

L'identité doit donc exister entre le glucoside du *Picea* et celui de l'Amélanchier.

Cette identité était impossible à prévoir sans la connaissance exacte de la constitution de l'*améliaroside*.

En effet, le picéoside ne possède pas de réaction colorée caractéristique. Le *Picea* et l'Amélanchier appartiennent à deux familles botaniques très éloignées. Enfin, le pouvoir rotatoire donné par Ch. TANRET pour le picéoside ($\alpha_D = -84^\circ$) est différent de celui que nous avons donné pour le glucoside de l'Amélanchier ($-86^\circ,60$).

La présente étude permet d'affirmer l'identité de l'*améliaroside* et du *picéoside*. Le nom de *picéoside* doit seul

être maintenu, pour se conformer aux décisions de l'Union Internationale de la Chimie.

III. — Le picéoside possède une fonction cétone libre. Nous avons préparé la *phénylhydrazone*, l'*oxime* et la *semicarbazone* du picéoside. Ces dérivés sont des glucosides β hydrolysables par l'acide sulfurique dilué, ou, mieux, par l'émulsine.

IV. — L'enduit cireux existant à la surface des tiges d'Amélanchier nous a permis d'extraire, après saponification, un alcool, l'*hexacosanol* $C^{26}H^{54}O$, dont nous avons préparé les dérivés principaux. Cet alcool n'a pas été signalé, jusqu'à présent, dans les végétaux.

V. — Nous avons enfin étudié, dans les rameaux frais, les *variations quantitatives des glucides au cours de la végétation*. Nous avons constaté que le sucre réducteur reste à peu près fixe pendant la période végétative. Il croît à la chute des feuilles jusqu'en février et décroît ensuite.

Le saccharose augmente au mois de juin, quand l'assimilation chlorophyllienne devient suffisante. Il s'accumule jusqu'en octobre puis diminue pendant la période de repos hivernal.

Le picéoside subit de mai à octobre des variations assez fortes pour lesquelles nous ne pouvons présenter d'explication. La teneur en picéoside présente un palier maximum pendant les mois de décembre à mars. Au cours de cette période, les rameaux frais renferment alors 1,2 p. 100 de picéoside.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
BOUGAULT.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY,

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. E. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — De l'influence du mode de dessiccation sur la composition de la racine de gentiane. Préparation de la gentiopicrine en partant de la racine sèche. *Journ. Pharm. et Chim.* (7), 1910, 4, 156-162.
2. M. BRIDEL. — Recherche sur les variations de composition des plantes au cours de leur dessiccation. Le glucoside du *Lathræa Clandestina* est l'aucuboside (aucubine). *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1929, 11, 620-632.
3. M. BRIDEL, C. CHARAUX et J. RABATÉ. — Sur l'améliaroside, nouveau glucoside de l'*Amelanchier vulgaris* Moench. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1928, 10, 1111-1122.
4. M. BRIDEL et J. RABATÉ. — Variations dans la composition des rameaux frais de l'*Amelanchier (Amelanchier vulgaris* Moench) au cours de la végétation d'une année. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, 12, 140-145.
5. J. BOUGAULT. — Oxydation de l'anéthol et des composés analogues à chaîne propénylique. *Thèse Doctorat ès-sciences*. Paris, 1902.
6. J. BOUGAULT et R. GROS. — Caractérisation des cétones et dosage des aldéhydes par le réactif de Nessler. *Journ. Pharm. et Chim.* (7), 1922, 26, 5.
7. C. BOURDOUIL. — Sur la variation de la composition de la Banane au cours de la maturation. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1929, 11, 1130-1142.
8. E. CHARON et D. ZAMANOS. — Contribution à l'étude du picéol. *C. R. Ac. Sc.*, 1901, 133, 741.
9. G. DAMOY. — Contribution à l'étude chimique de la cire d'abeilles. *Thèse Doct. Univ. Pharm.* Paris, 1924.

10. A. GASCARD — Recherche sur les termes élevés de la série grasse saturée. *Thèse doctorat ès-sciences*. Paris, 1920.
 11. W. GRESHOFF. — Über die Vertheilung der blausäure in dem Pflanzenreiche. *Arch. der Pharm.*, 1906, **244**, 397-400.
 12. L. GUIGNARD. — Nouveaux exemples de Rosacées à acide cyanhydrique. *C. R. Ac. Sc.*, 1906, **143**, 451-458.
 13. M. LESUEUR. — Influence du mode de préparation sur la composition et la stabilité des alcoolatures et des teintures alcooliques. Stérilisation par l'alcool bouillant. III. Racine d'aconit. *Journ. Pharm. et Chim.* (7), 1910, **1**, 484-490.
 14. P. PICARD. — Sur la composition de quelques plantes renfermant un glucoside à salicylate de méthyle. *Thèse Doct. Univ. Pharm.* Paris, 1929.
 15. J. RABATÉ. — Sur la constitution de l'améliaroside ; son identité avec le picéoside (picéine) de Ch. Tanret. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, **12**, 146-155.
 16. J. RABATÉ. — Sur quelques glucosides azotés dérivés du picéoside. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, **12**, 441-448.
 17. J. RABATÉ. — Sur l'hexacosanol, nouvel alcool de la série grasse, en C²⁶, retiré de l'écorce de l'*Amelanchier vulgaris* Moench. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, **12**, 758-764.
 18. Ch. TANRET. — Sur la picéine, glucoside des feuilles de Sapin épicéa (*Pinus picea*). *Bull. Soc. Chim.* (3), 1894, **11**, 944.
 19. W. WICKE. — Fernere Versuche über das Vorkommen des Amygdalins. *Lieb. Ann.*, 1852, **81**, 241-243.
-

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
Introduction	1
Première Partie. — Application de la méthode biochimique aux différents organes de l'Amélanchier..	7
CHAPITRE PREMIER. — Etude des rameaux	7
CHAPITRE II. — Etude biochimique des racines, des bourgeons, des feuilles et des baies de l'Amélanchier	20
Deuxième Partie. — Etude chimique de quelques principes immédiats extraits de l'Amélanchier	31
CHAPITRE PREMIER. — Etude chimique du glucoside extrait des tiges et des racines,	31
CHAPITRE II. — Sur quelques glucosides azotés dérivés du picéoside	47
CHAPITRE III. — Sur l'hexacosanol, nouvel alcool de la série grasse, en C ²⁶ , retiré de l'écorce de l'Amélanchier	58
Troisième Partie. — Variations dans la composition des rameaux frais de l'Amélanchier au cours de la végétation d'une année	67
Conclusions	75

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE L. DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
